VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

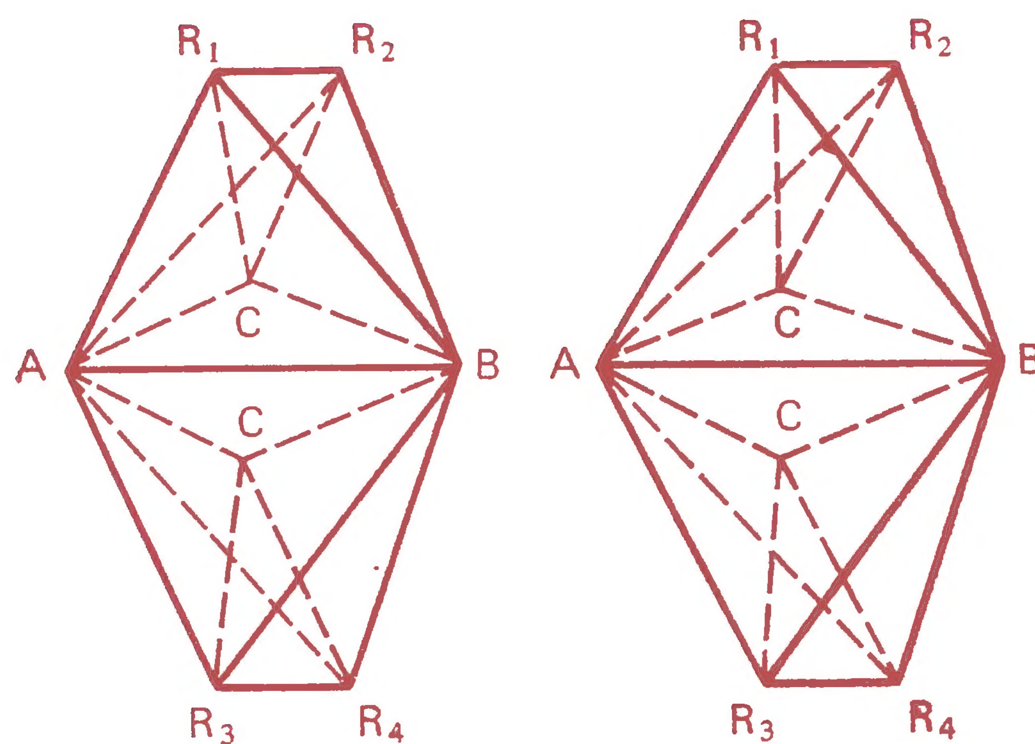
АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

КЛАССИКИ НАУКИ



# Я. Г. ВАНТ-ГОФФ

# ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ ПО ХИМИИ






ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1984

# Я. Г. ВАНТ-ГОФФ

# ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ ПО ХИМИИ

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## СТЕРЕОХИМИЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ВЫСТУПЛЕНИЯ И СТАТЬИ

Ответственный редактор
академик Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

Издание подготовили
Н. А. ФИГУРОВСКИЙ, В. А. КРИЦМАН



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1984

УДК 541

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

Серия основана академиком *С. И. Вавиловым*

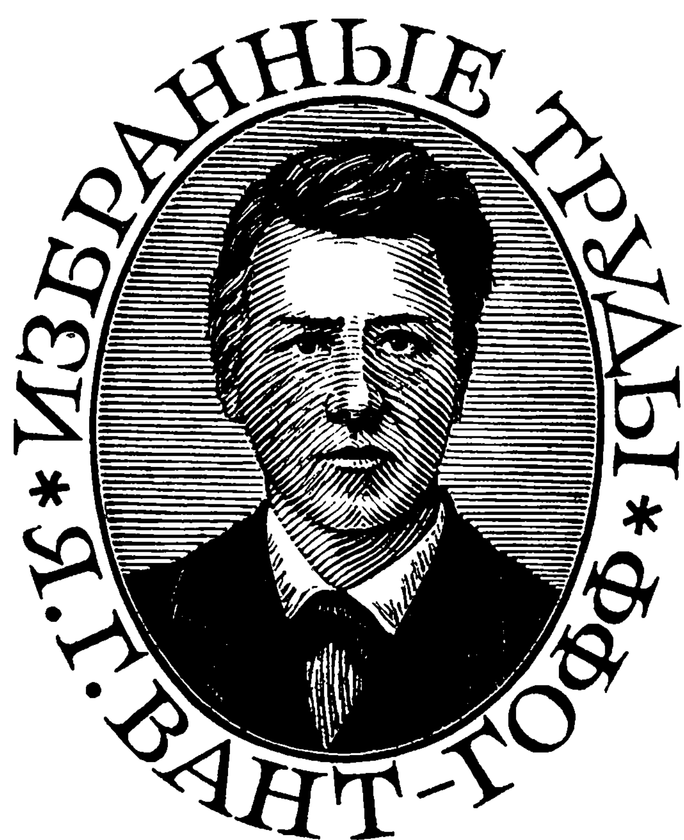
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

*И. Е. Дзялошинский* (заместитель председателя), *А. Ю. Ишлинский*, *П. Л. Капица* (председатель), *С. П. Капица*, *Б. М. Кедров*, *И. Л. Кнунянц*, *А. Н. Колмогоров*, *С. Р. Микулинский*, *А. А. Михайлов*, *Л. С. Полак*, *Я. А. Смородинский*, *В. А. Энгельгардт*, *А. Л. Яншин*

В книге собраны основные работы великого голландского физикохимика и специалиста по теоретической химии Якоба Гендрика Вант-Гоффа (1852—1911). Помимо работ по физической химии, в книге помещены статьи Вант-Гоффа по теоретической и органической химии, значительная часть которых переведена с иностранных языков, а также работы по истории химии, популярные статьи и выступления. В Приложении дан научно-биографический очерк о жизни и деятельности ученого и комментарии к публикуемым работам, а также указатель имен. Книга снабжена иллюстрациями.
Табл. 174. Ил. 83. Библиогр. 223 назв.

В $\frac{1805000000\text{-}314}{042(02)\text{-}84}$ 149-84-II

© Издательство «Наука», 1984 г.


ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ * Я.Г.ВАНТ-ГОФФ *

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Издание в серии «Классики науки» избранных трудов Я. Г. Вант-Гоффа не просто дань памяти знаменитого голландского ученого, иностранного члена-корреспондента Петербургской академии наук, первого лауреата Нобелевской премии по химии (1901 г.).

Вант-Гофф — признанный основоположник важнейших разделов физической химии — химической термодинамики, химической кинетики, учения о равновесиях, учения о растворах. Все эти разделы и соответствующие направления исследований получили блестящее развитие в XX столетии. В значительной степени этому способствовала гениальная разработка Вант-Гоффом основ физической химии как науки о протекании разнообразных физических и химических процессов и превращений веществ. Многие «ключевые» современные теории, представления и понятия ведут свое начало от Вант-Гоффа.

Важное значение для развития современной науки имели результаты работ Вант-Гоффа в области стереохимии, органической химии, изучения равновесия растворов солей и геохимии.

Научное наследие Вант-Гоффа весьма обширно. Оно включает ряд монографий по основополагающим проблемам химии, а также ряд книг, брошюр, статей обзорного характера и экспериментальных работ по вопросам органической, неорганической и физической химии, истории и методологии науки.

При подготовке к печати настоящего издания «Избранных трудов» Вант-Гоффа мы руководствовались прежде всего стремлением отобрать важнейшие сочинения, отражающие главные итоги его почти сорокалетней научной деятельности, которые сохранили свое важное значение для развития науки и в наши дни.

Эти работы дают достаточно полное представление о возникновении и развитии основных научных идей Вант-Гоффа, об особенностях его научного творчества, об использовавшихся им методах исследований и о характере научных обобщений.

К сожалению, в условиях ограниченного объема издания оказалось невозможным включить в него ряд крупных и важных для развития различных областей химии сочинений Вант-Гоффа, таких, например, как «Исследования условий образования океанических отложений», «Расположение атомов в пространстве», «Восемь лекций по физической химии» и др., не говоря уже о двухтомной книге «Воззрения в области органической химии». Правда, бо́льшая часть этих трудов уже издавалась на русском языке в первой трети XX в. Поэтому читатели, интере-

сующиеся соответствующими областями исследований, имеют возможность ознакомиться с ними.

Публикуемое издание избранных трудов Я. Г. Вант-Гоффа содержит 3 раздела: I. Физическая химия; II. Стереохимия и органическая химия; III. Выступления, обобщающие и полемические статьи и др.

Наибольшим по объему, естественно, является I раздел, в который прежде всего вошли две классические монографии: «Очерки по химической динамике» и «Химическое равновесие в системах газов и разбавленных растворов». Несмотря на довольно большое время (около 100 лет), прошедшее со времени опубликования этих трудов Вант-Гоффа, они не потеряли своего значения и в наши дни. Далее в этом разделе приведен ряд статей, в которых рассматриваются различные вопросы химической кинетики, термодинамики, теории растворов, учения о химическом и физическом равновесии, а также условий образования месторождений минеральных солей.

Во II разделе помещены статьи, посвященные вопросам стереохимии и органической химии. Бо́льшая часть их публикуется на русском языке впервые. В этих статьях показано, как Вант-Гофф пришел от решения проблем органической химии к формированию стереохимических представлений.

В III разделе публикуются обзорные, полемические статьи и выступления, исторические очерки и другие материалы, иллюстрирующие отношение Вант-Гоффа к принципиальным вопросам развития химии в конце XIX в., прежде всего — к теории растворов. Здесь же помещены два некролога, написанные Вант-Гоффом, посвященные памяти Р. Бунзена и Ф. Рауля.

В тексте сочинений Вант-Гоффа при подготовке настоящего издания внесены необходимые исправления: в ряде случаев заменены некоторые устаревшие термины и математические обозначения. Однако большинство оригинальных названий веществ и их формул в работах Вант-Гоффа оставлено без изменений.

Вставки и изменения, внесенные в оригинальный текст, заключены в угловые скобки⟨ ⟩. Подстрочные ссылки Вант-Гоффа обозначены цифрами со звездочками, его ссылки на литературные источники по возможности расшифрованы. Ссылки, сделанные при подготовке этого издания к печати, обозначены цифрами.

За помощь при подготовке рукописи к печати составители выражают благодарность Т. В. Богатовой и Н. П. Чернышевой.

РАЗДЕЛ I

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

# 1
# ОЧЕРКИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ДИНАМИКЕ[1]

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие любой науки включает в себя обычно два различных периода: сначала все исследования имеют описательный характер и проводятся для систематики явлений, затем они приобретают рациональный или философский характер. Такой путь развития прошла и химия как чистая наука.

Во время первого периода научные исследования ограничиваются накоплением и согласованием материалов, составляющих основу данной науки. Так, в химии они привели к открытию новых веществ, к выяснению их химического состава и свойств с тем, чтобы расширить область, охватываемую наукой, найти для каждого вещества подходящее место в общей классификации и получить возможность отличать одни тела от других. Если в этот период и исследовалась связь между свойствами различных тел или между их химическим составом, то лишь с целью классификации.

Во втором периоде развития исследования уже не ограничиваются накоплением и согласованием материалов, но переходят к причинной связи. Первоначальный интерес к новому веществу исчезает, в то время как выяснение его химического состава и свойств, приобретая теперь гораздо большее значение, становится отправной точкой для выяснения причинной связи.

История всякой науки включает в себя эволюцию от описательного периода к периоду рациональному.

В химии исследования рационального порядка характеризовались в последнее время заметным стремлением связать формулу строения вещества с его свойствами. Это направление оправдывается тем, что формула строения вещества не только является символическим выражением его состава, но и вскрывает, хотя и несовершенным образом, внутреннюю природу материи, из которой построено данное вещество. Так как все свойства вещества вытекают из этой внутренней природы материи, то легко предвидеть, что когда-нибудь формула строения вещества сможет указать нам правильно и во всех деталях свойства вещества, которое она обозначает.

В этих исследованиях необходимо различать две части. Свойства, которые мы хотим связать с формулой строения, могут быть физически-

ми или же химическими. Чтобы характеризовать эти две части, достаточно привести хорошо известные работы Брюля и Меншуткина.

Действительно, немецкий химик ⟨Брюль⟩ пытается связать с формулой строения физическое свойство, а именно показать преломления, в то время как Меншуткин, интересуясь химическими свойствами, ищет связь между этой формулой и способностью различных кислот и спиртов к этерификации.

Эти работы выявляют большое преимущество физических свойств при изучении их связи с формулой строения. Работы физиков дали возможность характеризовать многие из этих свойств определенными постоянными выражениями. Так, Брюль мог изучать «удельное преломление», совершенно постоянно характеризующее преломляющую силу вещества; именно это «удельное преломление» определялось для различных веществ и сравнивалось с формулами строения. Очевидно, что найденная таким образом связь не может оказаться случайным результатом действия каких-либо факторов, например температуры, так как сравниваются величины, не изменяющиеся под действием этих факторов.

Иначе обстоит дело с химическими свойствами. Чтобы понять трудности, с которыми здесь приходится встречаться, достаточно обратиться к рассмотрению работ Меншуткина. Этот русский химик нагревал до 155° смеси кислот и спиртов и определял как «начальную скорость», так и «предел» химического процесса, т. е. он определял количество вещества, превращенное в течение часа, а ⟨также их⟩ количества, остающиеся в конечном состоянии. Эта «начальная скорость» и этот «предел» изменяются с температурой и объемом, и при этом неизвестно, каким образом; поэтому полученные соотношения могут иметь лишь относительное значение, хотя и представляют собой весьма большой интерес [2].

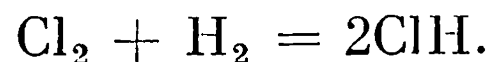
Я далек от того, чтобы недооценивать работы Меншуткина. Моя критика касается лишь настоящего положения наших знаний химических свойств. Они не дают нам возможности наметить те характеристические постоянные величины, на которые необходимо обращать внимание при каждом исследовании связи между химическими свойствами и формулой строения. Поэтому я попытался в настоящей работе сделать все, что в моих силах, для улучшения положения.

Выражение «химические свойства» охватывает во всей широте данные, касающиеся химических превращений какого-либо вещества, т. е. химических превращений, испытываемых веществом самим по себе или же в присутствии различных веществ, во всевозможных условиях. Намечая, до какой степени эти свойства могут быть выражены точным образом, мы должны будем обрисовать в нескольких чертах общее состояние наших познаний в области химических превращений. Я коснусь, таким образом, нескольких понятий, предварительное ознакомление с которыми является необходимым.

Прежде всего необходимо установить различие между полным химическим превращением и ограниченным химическим превращением. Первое может быть определено несколькими словами: это общеизвестное химическое превращение,

которое характеризуется полным переходом одного вещества (начальная система) в другие, отличные от него (конечная система).

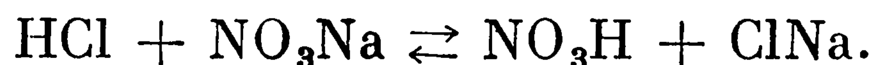
Химическое уравнение выражает это превращение, причем его первая часть обозначает начальную систему, а вторая — конечную систему. Например:



$$Cl_2 + H_2 = 2ClH.$$

Ограниченное превращение, открытием которого мы обязаны Бертолле, характеризуется тем, что оно останавливается раньше своего полного завершения. В конечном состоянии, следовательно, наряду с вновь образовавшимися веществами находится некоторая часть неизмененных исходных веществ. Так, при действии хлористоводородной кислоты на азотнокислый натрий происходит превращение, ведущее к образованию азотной кислоты и поваренной соли, но это превращение никогда не распространяется на все количество исходных веществ.

Такого рода наблюдения становятся все более и более многочисленными, и ограниченное превращение встречается теперь во всех областях химии. Пфаундлер связал оба эти явления единой точкой зрения, рассматривая наблюдаемый предел как результат двух противоположных превращений, ведущих в приведенном примере одно — к образованию поваренной соли и азотной кислоты, другое — к образованию хлористоводородной кислоты и азотнокислого натрия. Эта точка зрения, подтвержденная экспериментом, оправдывает выражение химическое равновесие, которым пользуются для характеристики конечного состояния ограниченных реакций. Я предлагаю обозначать это выражение следующим символом:



$$HCl + NO_3Na \rightleftarrows NO_3H + ClNa.$$

Таким образом, в этом случае я заменяю в химическом уравнении знак $=$, который в действительности не только выражает равенство, но указывает и направление превращения, знаком $\rightleftarrows$. Этот знак ясно выражает тот факт, что химический процесс совершается одновременно в двух противоположных направлениях.

Явление химического равновесия, которое сначала было обнаружено лишь в исключительных случаях, оказалось впоследствии чрезвычайно распространенным. Короче говоря, оно является общим выражением завершения всякого химического превращения. В самом деле, сколько раз химические превращения, которые считались полными, оказывались не чем иным, как равновесным состоянием двух систем, одна из которых, правда, настолько подавляла другую, что эта последняя легко ускользала при поверхностном наблюдении.

Вследствие этого возникает общий интерес по отношению к законам, управляющим химическим равновесием. Мы должны будем отметить прежде всего открытия, которые показали, каким образом химические равновесия связаны с физическими явлениями, и приведем затем относящуюся к этому вопросу теорию Гульдберга и Вааге.

Изучая равновесие, устанавливающееся между нагретой известью и продуктами ее разложения, которое выражается уравнением



$$CO_3Ca \rightleftarrows CO_2 + CaO,$$

Дебрэ открыл, что углекислота достигала при заданной температуре определенного максимального давления. Это обстоятельство, напоминающее, между прочим, явление испарения в закрытом сосуде, где при заданной температуре давление паров также достигает определенного максимального значения, обнаружилось затем во всех аналогичных случаях, т. е. во всех химических равновесиях, характеризуемых существованием твердых и газообразных веществ и называемых потому гетерогенными химическими равновесиями.

Это сходство между гетерогенным химическим равновесием и испарением было обобщено Горстманом. В физическом явлении испарения количество поглощаемой теплоты выводится на основе принципов термодинамики из увеличения испарившейся части под влиянием повышения температуры. Горстман показал, что аналогичный расчет дает возможность определить количество тепла, поглощаемого при химическом превращении. Для этого достаточно учесть возрастание этого превращения, вызываемое повышением температуры.

Отметим здесь, что Бертло, развивая воззрения Томсена, также связывает химическое превращение с сопровождающими его тепловыми явлениями, однако он делает это совершенно иначе. Согласно Бертло, превращение происходит, если оно сопровождается выделением тепла (принцип максимальной работы).

Гульдберг и Вааге в своих «Очерках химического сродства» («Etudes sur les affinités chimiques») стали на совершенно иную точку зрения. Взяв за основу открытие Бертло, а именно что количество вещества (масса) влияет на конечное состояние равновесия и что в приведенном выше случае увеличение количества хлористоводородной кислоты также увеличило бы количество разложившейся соли азотной кислоты, они ввели в науку точные понятия относительно величины влияния этого количества вещества. Для этого авторы рассматривают химическое равновесие как результат равенства двух противоположных сил, вызываемых сродством в обеих системах. Эти силы предполагаются пропорциональными количеству веществ, составляющих систему, содержащихся в единице объема (действующая масса). Полученные таким образом соотношения находятся в согласии не только с экспериментальными данными авторов, но и с результатами опытов Томсена и Оствальда.

Добавим, что Горстман, исходя из принципов термодинамики, получил соотношения, аналогичные полученным Гульдбергом и Вааге. Со своей стороны, Пфаундлер пришел к сходным результатам, применяя к химии вычисления вероятности столкновений молекул в данном пространстве.

Изложенное выше относится к конечному состоянию химического превращения. Имеется второй пункт, которого я хочу теперь коснуться, а именно каким образом это конечное состояние достигается. Очевидно, что этот вопрос сводится к изучению медленных превращений. Эти пре-

вращения могут быть изучены экспериментально: они позволяют определить соотношения, существующие между временем и степенью превращения. Если же превращение совершается почти мгновенно, то может быть известно лишь конечное состояние.

Исследования медленных превращений, предпринятые сначала Бунзеном и Роско для случая соединения водорода с хлором под действием света, были затем предметом многочисленных работ, направление которых трудно изложить в нескольких словах. Я ограничусь поэтому упоминанием о работах Бертло и Пеана де Сен-Жиля, Лемуана, Буханана, Каяндера, Богуского, Уреха, Гаркура, Меншуткина, Оствальда, Райта и Вардера [3]. С теоретической точки зрения в некоторых из этих исследований можно отметить более или менее ясно выраженное стремление связать скорость превращения с величиной действующей массы Гульдберга и Вааге.

Поскольку я поставил себе задачей изучить в этой работе прежде всего ход химического превращения, и мои опыты будут относиться главным образом к этому вопросу. В качестве теоретической основы я принял не понятие действующих масс (это понятие я должен был оставить по ходу моих опытов), а следующие соображения.

Если химическое превращение совершается в одной молекуле, например в случае разложения хлористого аммония:



$$ClNH_4 = ClH + NH_3,$$

то будет иметь место пропорциональность между количеством вещества, превращающимся за некоторое время, и общим количеством вещества. Такого рода химический процесс я буду называть мономолекулярным превращением. Если, наоборот, для превращения необходимо взаимодействие нескольких молекул, как в случае образования хлористоводородной кислоты или же воды:



$$Cl_2 + H_2 = 2ClH, \quad O_2 + 2H_2 = 2OH_2,$$

то необходимость столкновений между молекулами будет сказываться на ходе химического превращения. Действительно, в этом случае будет иметь место пропорциональность между количеством превращенного за данный промежуток времени вещества и частотой столкновений. Такого рода химический процесс я называю би- или тримолекулярным соответственно количеству взаимодействующих молекул [4].

Мне казалось, что стоило попытаться проверить на опыте эти заключения. Для этого было необходимо тщательно выбрать изучаемые реакции для того, чтобы иметь дело лишь с одним определенным механизмом превращения. Необходимо было избегать случаев, осложняемых наличием ряда превращений, совершающихся одновременно или последовательно. Простые и полные превращения, изученные мною, показали, что приведенные выше предположения были вполне обоснованны. Итак, я выдвигаю следующий принцип:

Ход химического превращения характеризуется исключительно числом молекул, при взаимодействии которых происходит превращение [5].

Именно с этим числом должна быть связана естественная классификация реакций, которые я предлагаю называть моно-, би-, три- и многомолекулярными реакциями. (Первая часть. Нормальное химическое превращение.) [6]

Экспериментальное подтверждение этого принципа привело к обнаружению вторичных действий, стремящихся скрыть истинный характер химического превращения. Таким образом я пришел к необходимости изучения возмущающих действий, предпринятого с целью освобождения от их влияний. (Вторая часть. Возмущающие действия.)

В результате установления этих возмущающих действий можно было дать различные применения принципа связи между ходом превращения и числом молекул. Таким образом я пришел к возможности определить на основе моих наблюдений хода превращений ⟨число молекул, участвующих в этом⟩ превращении. Методы, которые я применял с этой целью, позволяют разрешить ⟨такие⟩ задачи во всей их полноте. (Третья часть. Применения.)

Затем я занялся вопросом о влиянии температуры на химическое превращение. К этому вопросу можно было приступить лишь по установлении точных представлений о ходе химического превращения при данной температуре. На основе результатов, полученных в первой части моей работы, было естественно заняться этим чрезвычайно интересным вопросом.

Исходной точкой здесь является опыт, а не какие-либо предвзятые идеи. Таким образом, различные реакции, служившие мне для изучения хода превращения, были изучены с этой точки зрения при различных температурах. (Первая часть. Экспериментальные данные.)

Однако так как решение какой-либо проблемы мало двигается вперед в результате получения одних лишь экспериментальных данных, не связанных общей точкой зрения, то я попытался исправить это, используя принципы термодинамики. Полученное соотношение между скоростью превращения и температурой оказалось в согласии с экспериментальными данными. (Вторая часть. Соотношение между температурой и значением $k$.)

Из полученного соотношения следует, что температура должна влиять на скорость превращения постепенно, а не внезапно. Этот результат находится в очевидном противоречии с общепринятыми представлениями относительно температуры воспламенения: действительно, согласно этим представлениям, существует температура, при которой неощутимое при более низких температурах превращение начинается внезапным образом. Это противоречие привело к более глубокому рассмотрению явлений воспламенения, приведшему это явление в согласие с указанным соотношением между температурой и скоростью превращения. (Третья часть. Температура воспламенения.)

Наконец, я занялся химическим равновесием. Все, что касается этого равновесия, представляет собою весьма большой интерес для ознакомления с химическим превращением. Этот интерес является прежде всего ре-

зультатом указанной Пфаундлером связи между обоими явлениями. Согласно Пфаундлеру, химическое равновесие является ни чем иным, как результатом двух противоположных превращений. Затем этот интерес вытекает также из возможности применения принципов термодинамики к вопросам химического равновесия, как это было указано Горстманом. Вследствие этих двух причин химическое равновесие является той связью, которая соединяет изучение химических превращений с фундаментом столь надежным, как термодинамика.

Поставив себе целью рассмотреть химическое равновесие по возможности по всей его широте, я был поставлен перед необходимостью дополнить наши знания в этом отношении, добавив к уже известным видам гетерогенного и гомогенного равновесия третий вид равновесия — равновесие конденсированных систем. Законы этого равновесия будут изучены как теоретически, так и экспериментально. Этот вид химического равновесия окажется тесно связанным с физическим явлением плавления и затвердевания.

При рассмотрении этих вопросов внимание было обращено главным образом на связь между превращением и сопровождающими его тепловыми явлениями, причем результаты, полученные путем применения принципов термодинамики, всегда оказывались в согласии с экспериментальными данными.

Таким образом, по ходу моих опытов я неоднократно встречался с принципом максимальной работы. Не отрицая большого значения, которое, как мне кажется, имеет этот принцип для предсказания многочисленных явлений, я убежден, что в той форме, которую ему дал Бертло, ⟨этот принцип⟩ все же уступает точным следствиям термодинамики, введенным в химию Горстманом. В заключение приводится формулировка одного следствия термодинамики, которое может быть выражено количественно и проверено на опыте и, как мне кажется, имеет преимущества принципа максимальной работы, не обладая его недостатками: «Любое равновесие между двумя различными состояниями вещества (системами) смещается при понижении температуры в сторону той из систем, при образовании которой происходит выделение тепла». (Принцип подвижного равновесия.) [7]

Мне остается выполнить приятный долг — выразить благодарность Швабу за весьма ценную помощь, оказанную мне при проведении многих экспериментальных исследований, которые будут изложены далее...

# I. ХОД ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

### Нормальное химическое превращение

### ⟨Глава первая⟩

### Мономолекулярное превращение (разложение дибромянтарной кислоты)

Самым элементарным из простых химических превращений является то, которое может происходить в изолированной молекуле, иначе говоря, для осуществления которого не является необходимым взаимодействие нескольких молекул. Будет ли это превращение изомеров или разложение, ход реакции характеризуется одним и тем же законом, который мы рассмотрим. Исходя из этих соображений, я называю этот химический процесс мономолекулярным превращением.

Действительно, опыт покажет, что в описываемом случае имеется пропорциональность между превращаемым количеством и количеством превращенным, что выражается математически следующим образом:

$$-\partial C/\partial t = kC,$$

$C$ — концентрация (количество в единице объема), $t$ — время, $k$ — константа.[8]

Для этой цели было изучено превращение дибромянтарной кислоты в бромистоводородную и броммалеиновую, которое выражается следующим уравнением:



$$C_4H_4O_4Br_2 = BrH + C_4H_3O_4Br.$$

Это превращение наблюдалось Брандовским [1*] и Петри [2*], и предварительное изучение его показало мне, что оно обладает желаемой простотой. Действительно, как того требует приведенное выше уравнение, дибромянтарная кислота [3*] увеличивает свой кислотный титр на половину, когда ее водный раствор нагревается до 100°.

| | |
|---|---|
| Первоначальный титр | 10,835 |
| Через $3^1/_4$ ч | 16,265 |
| Через 4 ч | 16,3 |

Отметим, что более глубокое изучение показало наличие превращений, которые не выражаются приведенным уравнением и которые постоянно увеличивают титр немногим более чем на половину (50,28%), но это отклонение не принималось во внимание вследствие его незначительности.

[1*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1879, Jg. 12, S. 344.
[2*] Ann. Chem. und Pharm., 1879, Bd. 195, S. 62.
[3*] 0,201 г кислоты, приготовленной по Петри (Ibid., S. 57), нейтрализовались 8,02 см³ едкого бария (0,182-нормального), в то время как, согласно вычислению, необходимо 8,007 см³.




Рис. 1

Если принять, что превращение дибромянтарной кислоты происходит указанным простым образом, то по титру раствора разлагающейся кислоты легко будет определить, какая часть не разложилась в единице объема.

Действительно, имеется соотношение

$$C_n = C_1 (3-2T_n/T_1),$$

⟨где⟩ $C_1$ и $T_1$ — первоначальные концентрация и титр, $C_n$ и $T_n$ — концентрация и титр после частичного превращения.

Прибор, который служил для определения этого титра для водного раствора дибромянтарной кислоты, нагретого до 100°, изображен на рис. 1. Сосуд $A$ содержит в начале опыта 300 см³ воды, нагретой до 100°, пробирка $B$, наполненная 3,696 г дибромянтарной кислоты, в определенный момент раздавливается внутри сосуда $A$; при сильном взбалтывании растворение происходит мгновенно, и через известные промежутки времени жидкость титруется.

Для этого, вдувая воздух в $A$, перегоняют жидкость в $C$ и затем вводят ее посредством воронки в пробирку $D$ (объемом $11^1/_4$ см³). Чтобы остановить превращение, пробирку погружают в ледяную воду. Воронку отделяют и содержимое пробирки переводят через трубку $E$ в сосуд для титрования.

Результаты, полученные таким образом, помещены в табл. 1.

Чтобы проверить с помощью этих данных дифференциальное уравнение, помещенное в начале этой главы:

$$-\partial C/\partial t = kC,$$

необходимо проинтегрировать его.

Отметим при этом, что, с одной стороны, превращение происходило при постоянном объеме, так что частная производная ($\partial C/\partial t$) становится полной ($dC/dt$), и что, с другой стороны, сохранение начальных условий позволяет

⟨Таблица 1⟩

| Время ($t$), мин | Титр ($T$) $11^1/_4$ см³ по 0,0894-нормальному раствору едкого бария | $k = \frac{1}{t} \ln \frac{T_1}{3T_1 - 2T_n}$ ($T_1 = 10{,}21$) | Время ($t$), мин | Титр ($T$) $11^1/_4$ см³ по 0,0894-нормальному раствору едкого бария | $k = \frac{1}{t} \ln \frac{T_1}{3T_1 - 2T_n}$ ($T_1 = 10{,}21$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 10,21 (вычисленное) | — | 26 | 13,03 | 0,0134 |
| | | | 30 | 13,3 | 0,0135 |
| 2 | 10,53 | 0,0141 | 34 | 13,57 | 0,0137 |
| 4 | 10,79 | 0,0131 | 39 | 13,71 | 0,0129 |
| 6 | 11,05 | 0,013 | 45 | 14,05 | 0,0135 |
| 8 | 11,25 | 0,0124 | 52 | 14,32 | 0,0137 |
| 10 | 11,55 | 0,0132 | 60 | 14,52 | 0,0135 |
| 13 | 11,94 | 0,0138 | 71 | 14,69 | 0,0128 |
| 16 | 12,29 | 0,0142 | 90 | 15,03 | 0,0139 |
| 19 | 12,53 | 0,0138 | | | |
| 22 | 12,84 | 0,0143 | | | |

считать ⟨величину⟩ $k$ постоянной. Тогда получается

$$-\ln C = kt + \text{постоянная}\ ^{4*}.$$

Исключая постоянную интегрирования и заменяя концентрации титрами посредством соотношения $C_n = C_1\ (3-2T_n/T_1)$, получаем

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_1}{C_n} = \frac{1}{t} \ln \frac{T_1}{3T_1 - 2T_n}\,.$$

Вычисленные таким образом значения приведены в третьем столбце таблицы, их постоянство доказывает, что дифференциальное уравнение выполняется.

Закончим общим заключением из того, что мы наблюдали, заключением, которое, впрочем, не содержит ничего удивительного, если иметь в виду природу мономолекулярного превращения:

Превращенное количество не зависит от объема, занимаемого превращающимся веществом.

Предположим, действительно, что в двух опытах одинаковое первоначальное количество ($Q$) занимает два различных объема ($V_1$ и $V_2$), легко видеть, что не превращенные через известный промежуток времени количества ($X_1$ и $X_2$) будут одинаковыми в обоих случаях.

Применение уравнения $kt = \ln (C_1/C_n)$ дает

$$kt = \ln \frac{Q/V_1}{X_1/V_1} = \ln \frac{Q}{X_1} \quad \text{и} \quad kt = \ln \frac{Q/V_2}{X_2/V_2} = \ln \frac{Q}{X_2}\,,$$

откуда $Q/X_1 = Q/X_2$, т. е. $X_1 = X_2$.

---

4* В этом уравнении $k$ соответствует 1/2,303 своего первоначального значения [9].

## ⟨Глава⟩ вторая

### Бимолекулярное превращение (действие хлорацетата натрия на едкий натр)

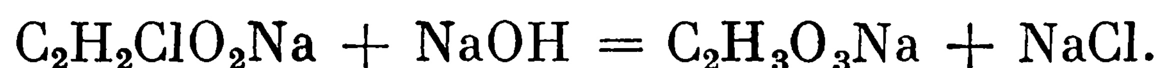
В том случае, если превращение требует взаимодействия нескольких молекул, играет роль необходимость столкновения этих молекул, что отличает превращение, которое я называю многомолекулярным, от того, которое рассматривалось в предыдущей главе. Взаимодействие только двух молекул, короче говоря, бимолекулярное превращение представляет собой самый простой случай, и так как тогда число столкновений в единице объема прямо пропорционально концентрации обоих тел, о которых идет речь, то получается соотношение

$$-\partial C_{,}/\partial t = k_{,}C_{,}C_{,,} \quad \text{и} \quad -\partial C_{,,}/\partial t = k_{,,}C_{,}C_{,,},$$

⟨где⟩ $C_{,}$ и $C_{,,}$ — концентрации, $t$ — время, $k_{,}$ и $k_{,,}$ — постоянные.

Эта глава служит для опытного доказательства правильности этого предсказания; исследования, которые я вкратце изложу, были проведены Швабом в моей лаборатории.

Исследовалось превращение хлорацетата натрия под действием едкого натра с образованием гликолята натрия и поваренной соли, выражаемое уравнением



$$C_2H_2ClO_2Na + NaOH = C_2H_3O_3Na + NaCl.$$

Оно уже было исследовано Бухананом [5*], и из его специального сообщения я узнал, что смесь упомянутых выше веществ в указанном соотношении потеряла свою щелочную реакцию через 24 ч (в водном растворе при 100°), как этого требует химическое уравнение. Кроме того, вычисление, основанное на опытах Буханана, показывает, что ход превращения в значительной степени согласуется с дифференциальным уравнением, приведенным выше.

Надо, однако, заметить, что может иметь место образование небольшого количества дигликолята натрия и, что еще более важно, что хлорацетат натрия, растворенный в воде, превращается, хотя и медленно, в гликолят без участия едкого натра [6*].

Если принять, что исследованное превращение соответствует химическому уравнению, то можно определить количество непревращенного вещества в единице объема по щелочному титру разлагающегося раствора. Чтобы найти соотношение между двумя величинами, следует отметить упрощение, которое является результатом употребления хлорацетата и едкого натра в эквимолекулярных количествах. В этом специальном случае, когда во время превращения соотношение концентраций между упомянутыми веществами остается постоянным и когда соответствующим образом выбраны единицы, приходится иметь дело только с одной концентрацией. Эта концентрация, относясь одинаково к хлорацетату и к едкому

[5*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1871, Jg. 4, S. 863.
[6*] Ibid., S. 340.

⟨Таблица 2⟩

| Время ($t$), мин | Титр ($T$) $17^3/_4$ см³ по 1/20-нормальному раствору серной кислоты | $k = \frac{1}{(t_n - t_2)C_2}\left(\frac{T_2 - T_n}{T_n}\right)$ $t_2 = 4T_2 = 14{,}9,\ C_2 = 0{,}042$ | Время ($t$), мин | Титр ($T$) $17^3/_4$ см³ по 1/20-нормальному раствору серной кислоты | $k = \frac{1}{(t_n - t_2)C_2}\left(\frac{T_2 - T_n}{T_n}\right)$ $t_2 = 4T_2 = 14{,}9,\ C_2 = 0{,}042$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 15,97 | (0,399) | 123 | 8,95 | 0,133 |
| 4 | 14,9 | — | 153 | 8,0 | 0,138 |
| 12 | 14,1 | 0,15 | 183 | 7,3 | 0,138 |
| 23 | 13,3 | 0,15 | 258 | 5,95 | 0,141 |
| 33 | 12,75 | 0,138 | 318 | 5,15 | 0,144 |
| 63 | 11,15 | 0,136 | 378 | 4,55 | 0,145 |
| 93 | 10,0 | 0,131 | | | |

⟨Примечание. Цифра в первой строке вычислена.⟩

натру, названа мной концентрацией системы, она пропорциональна щелочному титру:

$$C_n = C_1 T_n / T_1,$$

⟨где⟩ $C_1$ и $T_1$ — начальные концентрация и титр, $C_n$ и $T_n$ — концентрация и титр после частичного превращения.

Опыт был проведен с помощью прибора, изображенного на рис. 1. В сосуд $B$ вначале было помещено 553,9 см³ раствора едкого натра, содержащего 1,9935 г NaOH [7*] и нагретого до 100°; в пробирке $B$ находилось 2,3542 г хлоруксусной кислоты [8*]. В определенный момент пробирка раздавливалась, и так как молекулярное отношение между кислотой и едким натром равно 1 : 2, то взбалтывание жидкости приводит к образованию смеси хлорацетата и едкого натра в желаемом отношении. Через известные промежутки времени определение титра производится с $17^3/_4$ см³, как и в предыдущем случае.

Полученные результаты помещены в табл. ⟨2⟩ [9*].

Для того чтобы проверить посредством этих данных дифференциальные уравнения, помещенные в начале этой главы:

$$-\partial C_{,}/\partial t = k_{,}C_{,}C_{,,} \quad \text{и} \quad -\partial C_{,,}/\partial t = k_{,,}C_{,}C_{,,},$$

необходимо заметить, что при введении упрощения, которое являлось результатом эквимолекулярного соотношения между хлорацетатом и едким натром, уравнения приводятся только к одному:

$$-\partial C/\partial t = kC^2,$$

⟨где⟩ $C$ — концентрация системы.

[7*] Приготовленного посредством амальгамы натрия.

[8*] 1,3879 г этой кислоты насыщались 18,18 см³ едкого натра (0,8077-нормального), в то время как вычисление дает 18,2 см³.

[9*] Значение $k$ вычислялось не по начальной концентрации, но по той, которая наблюдалась по истечении 4 мин ($C_2 = 0{,}042$); таким путем исключают неправильность хода первого периода превращения, вызванного несовершенным смешением тепла, выделяющегося при нейтрализации. Эти влияния ускоряют превращение, утраивая значение $k$ (0,399).

Переходим далее к интегрированию, при постоянном объеме частная производная ($\partial C/\partial t$) становится полной. Получаем ⟨уравнение⟩ $1/C = kt +$ постоянная.

Исключая постоянную интегрирования и пользуясь соотношением
$C_n = C_1 T_n / T_1$,
получаем

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C_n} - \frac{1}{C_1}\right) = \frac{1}{tC_1}\left(\frac{T_1 - T_n}{T_n}\right).$$

Необходимо отметить хорошо заметное различие между этим алгебраическим результатом и соответствующим ему в предыдущей главе:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{C_1}{C_n} = \frac{1}{t}\ln\frac{T_1}{3T_1 - 2T_n}.$$

Действительно, в то время как в мономолекулярном превращении значение $k$ зависит только от выбора единицы времени ($t$), его значение в бимолекулярном превращении зависит, кроме того, от единицы концентрации ($C$).

Получив приглашение от Вардера принять участие в установлении единиц в динамических исследованиях, я предложил[10*] как единицу концентрации такую концентрацию, которой соответствует содержание в 1 м$^3$ количества килограммов вещества, численно равного его молекулярному весу. Для исследованной реакции единица концентрации соответствует наличию 116,22 кг хлорацетата натрия и 39,95 кг едкого натра в 1 м$^3$. Употреблявшийся раствор, который занимал 555,58 см$^3$ и содержал 2,3545 г хлоруксусной кислоты, имел в начальном состоянии концентрацию 0,04497. После введения этой единицы значения $k$ были вычислены и помещены в третьем столбце таблицы; они показывают удовлетворительное постоянство.

В заключение остается привести замечание, которое характеризует разницу хода моно- и бимолекулярного превращений:

В бимолекулярных случаях превращенное количество зависит от объема, занимаемого превращающимся веществом.

Это заключение легко понять как следствие необходимости столкновений, отличающей бимолекулярное превращение от мономолекулярного.

## ⟨Глава⟩ третья

### Бимолекулярное превращение. Влияние молекулярного объема

Порядок, в котором приведены результаты, не всегда будет таким• в каком они были получены. Я всегда проводил одновременно несколько исследований, принимаясь то за одно, то за другое. Хронологический порядок в моем изложении привел бы читателей к некоторой неясности, кото-

10* Этот выбор единицы найдет свое оправдание в следующей главе в связи с механической теорией теплоты.

рую я хотел бы избежать; я надеюсь, что читатели меня извинят, если некоторые явления представлены несколько неожиданным образом. Именно потому я ввожу здесь ускоряющее действие поваренной соли на превращение хлорацетата натрия [11*]. Если принять это действие во внимание, то будет очевидно, что ход превращения, исследованный в предыдущей главе, не является нормальным; действительно, данные, полученные в первой части реакции, относятся к водному раствору, в то время как данные, полученные несколько позднее, искажены ускоряющим действием поваренной соли, образующейся по ходу реакции.

Шваб [12*] устранил это неудобство, изучая превращение, насколько возможно, в водном растворе; он применял для этой цели растворы с различными начальными концентрациями.

Хлоруксусная кислота была смешана с раствором едкого натра в отношении $C_2H_3ClO_2 : 2NaOH$; образование гликолята было устранено достаточным охлаждением. Пять жидкостей были получены из этого раствора; они содержали соответственно 32, 16, 8, 4 и 2 г хлоруксусной кислоты на литр. Растворы были запаяны в трубки или баллоны вместимостью 5, 7, 14, 30 и 50 см$^3$ для пяти серий опытов; после погружения шести трубок из каждой серии в кипящую воду на определенное время титр, полученный при помощи серной кислоты (1/20-нормальной), давал величину непревращенной части.

Средние значения $k$, полученные таким образом для различных концентраций, были следующими:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $k$ | 0,18 | 0,163 | 0,14 | 0,128 | 0,131 |
| $C$ | 0,2 | 0,099 | 0,059 | 0,038 | 0,015 |

Эти результаты показывают наличие отклонения, которое было скрыто при опытах предыдущей главы и которое, однако, имеет принципиальный характер. Мы видим, действительно, что значение $k$ уменьшается с концентрацией до известного предела (0,13), после чего остается постоянным.

С практической стороны, т. е. если рассматривать только то, что необходимо для получения правильного хода превращения, следует отметить, что бимолекулярное превращение

$$1/C = kt + \text{постоянная}$$

осуществляется только при слабых концентрациях. Согласие между тем, чего требует это уравнение, и данными опыта делается удовлетворительным для концентрации ниже 0,038. Я ее называю газообразной концентрацией, потому что она недалека от той (0,023), которую имела бы изучаемая смесь в газообразном состоянии при нормальном давлении и температуре.

---

[11*] Вторая часть. Возмущающие действия.

[12*] *Schwab L. C.* Bijdrage tot de kennis der Esteroormind. Amsterdam, 1883, blz. 5.

Этот практический результат привел к целому ряду опытов, имеющих целью выяснить ход превращения в растворах малой концентрации (начальная концентрация 0,04984); опыты были произведены в запаянных баллонах. ⟨Результаты опытов приведены в табл. 3⟩.

Мы видим, что постоянство ⟨величины⟩ $k$ не оставляет желать ничего лучшего. Моя цель — выполнение условий нормального превращения — была достигнута; на этом можно было бы остановиться, но принципиальный характер указанного отклонения заставляет меня идти дальше и вскрыть теоретическую сторону вопроса. Действительно, бимолекулярное уравнение, предполагая число столкновений в единице объема пропорциональным количеству каждого превращающегося вещества, требует этим самым соблюдения условия, которое не может быть осуществлено, а именно требует отсутствия собственного объема рассматриваемых веществ и, следовательно, идентичности молекул с материальными точками.

⟨Таблица 3⟩

| Время ($t$), мин | Титр ($T$) 30 см³ по серной кислоте | $k=\frac{1}{tC_1}\left(\frac{T_1-T_n}{T_n}\right)$ |
|---|---|---|
| 0 | 25,25 | — |
| 45 | 19,55 | 0,1300 |
| 90 | 16 | 0,1289 |
| 180 | 11,7 | 0,1291 |

Мне кажется, что невыполнение этого условия является причиной наблюдаемого отклонения. С одной стороны, это отклонение исчезает при достаточно слабой концентрации, т. е. когда объем реагирующих тел очень мал по сравнению с полным объемом. С другой стороны, это отклонение имеет характер, который мы предвидели: $k$ увеличивается с концентрацией. Наконец, это отклонение того же порядка величины, как и то, которое дает вычисление, если не принимать во внимание влияние растворителя и молекулярного объема на число столкновений; согласно вычислению, ⟨значение⟩ $k$ обратно пропорционально (2—3) $C$.

## ⟨Глава⟩ четвертая

### Многомолекулярные превращения. Простота химических реакций. Особые случаи. Превращение хлоруксусной кислоты в водном растворе. Разложение хлористого азота

Вследствие удовлетворительного согласия теории с экспериментальными результатами, изложенными в предыдущих главах, мы можем сделать следующий шаг и решить дифференциальное уравнение для более сложных случаев.

Положим, что имеется превращение, обусловленное взаимодействием молекул, в этом случае можно написать $n$ уравнений:

$$-\partial C_{\prime}/\partial t = k_{\prime}C_{\prime}C_{\prime\prime}\ldots C_n\ldots; \qquad -\partial C_n/\partial t = k_n C_{\prime}C_{\prime\prime}\ldots C_n,$$

⟨где⟩ $C_{\prime}\ldots C_n$ — концентрации реагирующих веществ, $k_{\prime}\ldots k_n$ — постоянные; $t$ — время.

Эти уравнения сводятся к одному при реакциях различных веществ; выражая через $C$ концентрацию системы, получаем

$$-\partial C/\partial t = kC^n,$$

проинтегрировав, предполагая объем и условия неизменными, имеем

$$1/C^{n-1} = kt + \text{постоянная}\ ^{13*}.$$

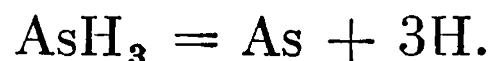
Мне было бы приятно получить на опыте различные случаи, отвечающие этому уравнению, если положить в нем $n = 3$, 4 и т. д., т. е. осуществить трех-, четырехмолекулярное и т. д. превращения. Я неоднократно пытался ставить эти опыты, но они мне удались только частично

Эти попытки, однако, дали некоторые интересные результаты. Действительно, нетрудно найти химические уравнения, которые предполагают взаимодействие трех, четырех и более молекул, например:



$$4AsH_3 = As_4 + 6H_2,$$

но опыт убедил[1] меня в том, что большинство этих уравнений дает совершенно неправильное представление о механизме превращений и выражает только количественные отношения. Этот механизм оказался исключительно простым, он почти всегда моно- или бимолекулярный и выражается в данном случае уравнением

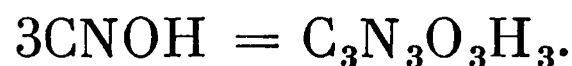


$$AsH_3 = As + 3H.$$

Я пришел к этому результату после более или менее глубокого изучения хода реакций, приведенных ниже, которые, согласно обычным химическим уравнениям, представляются три- или четырехмолекулярными...

Тримолекулярное ⟨превращение⟩:

1. Полимеризация циановой кислоты:



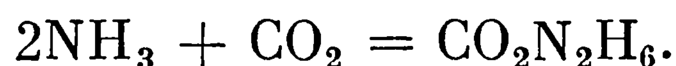
$$3CNOH = C_3N_3O_3H_3.$$

2. Полимеризация оксиметилена:



$$3CH_2O = C_3H_6O_3.$$

3. Образование карбаминовокислого аммония:



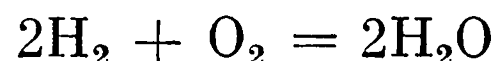
$$2NH_3 + CO_2 = CO_2N_2H_6.$$

4. Образование бикарбоната аммония:



$$NH_3 + CO_2 + H_2O = CO_3NH_5.$$

5. Образование воды:



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

6. Окисление сероводорода:

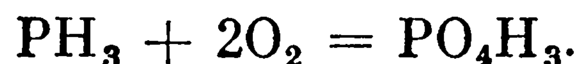


$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2.$$

---

13* Значение $k$ составляет здесь $1/(1 - n)$ часть от того, которое оно имело в дифференциальном уравнении.

7. **Окисление фосфина:**



$$PH_3 + 2O_2 = PO_4H_3.$$

8. **Превращение гипобромита:**



$$3BrOK = 2BrK + BrO_3K.$$

Тетрамолекулярное ⟨превращение⟩:
9. Разложение мышьяковистого водорода:



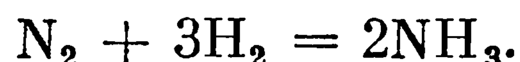
$$4AsH_3 = As_4 + 6H_2.$$

10. Разложение фосфористого водорода:



$$4PH_3 = P_4 + 6H_2.$$

11. Образование аммиака:



$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3.$$

Позднее я вернусь к некоторым из этих исследований.

Если, с одной стороны, в химическом превращении на самом деле участвует меньшее число молекул, чем можно предположить на основе его химического уравнения, то, с другой стороны, есть процессы, которые протекают намного проще, чем это кажется из рассмотрения общего количества молекул взаимодействующих веществ.

Эти особые случаи наблюдаются лишь потому, что уравнения

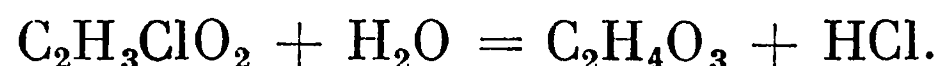
$$\ln (1/C) \langle = kt + \text{постоянная}\rangle \quad \text{или} \quad \langle \ln \rangle \quad (1/C^{n-1}) = kt + \text{постоянная}$$

относятся лишь к специальным обстоятельствам, а именно когда имеет место: 1) наличие веществ в тех отношениях, в которых они превращаются; 2) постоянство объема.

Невыполнение одного из этих двух условий приведет к мономолекулярному ходу превращения в двух легко осуществимых случаях, где, однако, не имеет место превращение одной молекулы независимо от остальных. Каждый из этих случаев будет рассмотрен отдельно.

1. Невыполнение необходимого соотношения превращающихся веществ. Превращение хлоруксусной кислоты в водном растворе.

Эта реакция является явно многомолекулярной, на что указывает уравнение



$$C_2H_3ClO_2 + H_2O = C_2H_4O_3 + HCl.$$

Ход превращения делается, однако, мономолекулярным, когда вместо смеси веществ в обычных отношениях хлоруксусная кислота находится в большом избытке воды.

Это превращение, изученное уже Бухананом [14*], было предметом исследований, проведенных с указанной целью под моим руководством. Раствор, содержащий 4 г хлоруксусной кислоты на литр, был введен в запаянные трубки вместительностью 15 см$^3$. Они были погружены в кипящую

[14*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1871, Jg. 4, S. 340.

⟨Таблица 4⟩

| Время ($t/60$), ч | Титр ($T$) | $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_1}{C_n} = \frac{1}{t} \ln \frac{T_1}{2T_1 - T_n}$ | Время ($t/60$), ч | Титр ($T$) | $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_1}{C_n} = \frac{1}{t} \ln \frac{T_1}{2T_1 - T_n}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 12,9 | — | 11 | 16,4 | 0,000176 |
| 2 | 13,45 | 0,000158 | 19 | 17,6 | 0,000173 |
| 3 | 13,9 | 0,000195 | 25 | 18,5 | 0,000165 |
| 4 | 14,2 | 0,000192 | $34^1/_2$ | 20,5 | 0,000187 |
| 6 | 14,6 | 0,00017 | 43 | 20,65 | 0,000155 |
| 10 | 15,8 | 0,000184 | 48 | 21,3 | 0,000159 |

воду на определенное время. После быстрого охлаждения, имевшего целью остановить превращение, концентрация вычислялась по кислотному титру, определенному с помощью 0,1-нормального ⟨раствора⟩ аммиака. Вычисление производилось посредством соотношения

$$C_n = C_1 (2T_1 - T_n)/T_1,$$

⟨где⟩ $C_1$ и $T_1$ — начальные концентрация и титр, $C_n$ и $T_n$ — концентрация и титр после частичного превращения.

Результаты приведены в табл. ⟨4⟩.

Ход превращения здесь приближается к тому, который был назван мономолекулярным. Этот результат можно было предвидеть, принимая во внимание соотношение

$$-\partial C_{,}/\partial t = k_{,}C_{,}C_{,,},$$

где $C_{,}$ относится к хлоруксусной кислоте, а $C_{,,}$ — к воде. Поскольку концентрация воды $C_{,,}$ остается почти неизменной в течение превращения, соотношение переходит в

$$-\partial C_{,}/\partial t = kC_{,}.$$

2. Невыполнение постоянства объема. Разложение хлористого азота. Если рассматривать в мономолекулярном превращении вместо изменения концентрации, которое приводит к уравнению

$$\ln (1/C) = kt + \text{постоянная},$$

изменение полного количества ($Q$), то форма уравнения остается той же:

$$\ln (1/Q) = kt + \text{постоянная}.$$

Все превращение, каким бы ни было число молекул, участвующих в нем, подчиняется этому последнему закону в том случае, если объем уменьшается пропорционально полному количеству. Это условие осуществляется, например, при разложении хлористого азота. Приведем результаты, полученные при изучении хода этого превращения.

Прибор (рис. 2), применявшийся в этом опыте, был помещен в темноте в воду, хлористый азот $B$ находился внизу пробирки $AB$, наполненной во-

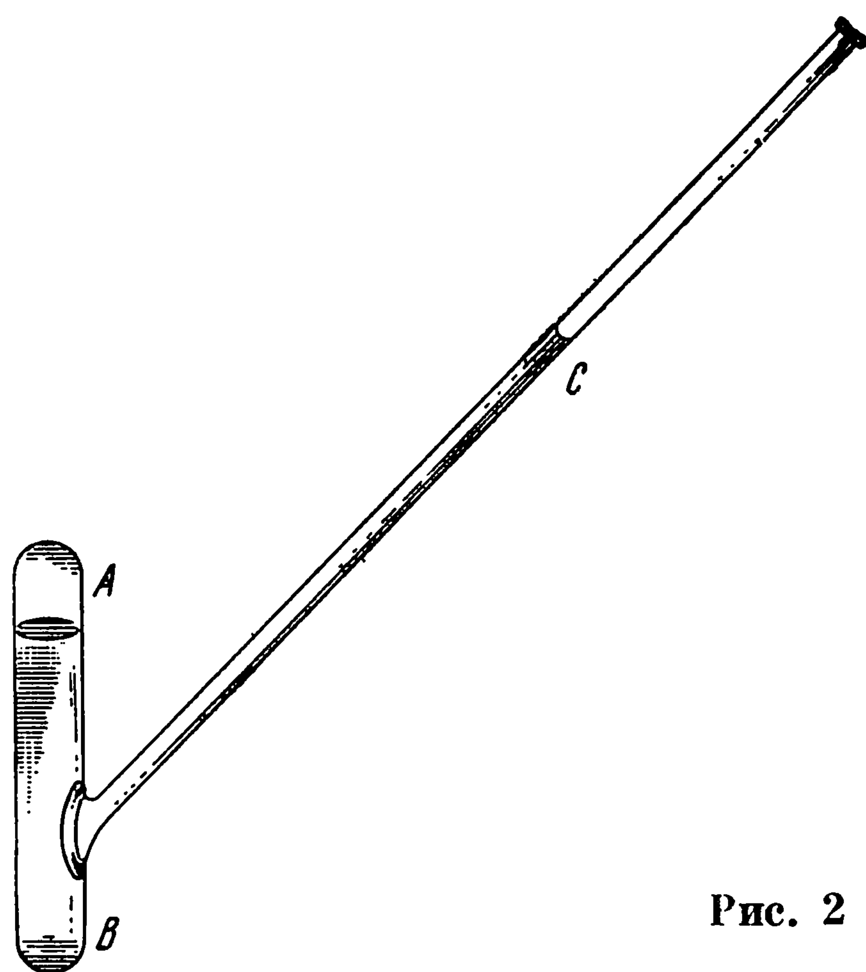



Рис. 2

дой до начала трубки $C$, на которой делалась отметка; хлор, образующийся при разложении, растворялся в воде. В то же время азот поднимался в $A$, перемещая равный объем воды ($V$), который измерялся при помощи указанной выше заметки.

Весь объем выделявшегося азота был ⟨равен⟩ 28,5, поэтому количество неразложившегося хлористого азота пропорционально 28,5 — $V$.

Результаты помещены в табл. ⟨5⟩.

Чтобы проверить согласие с приведенным выше уравнением

$$\ln(1/Q) = kt + \text{постоянная},$$

⟨Таблица 5⟩

| Время ($t$), ч | Объем азота ($V$), см³ | $k = \frac{1}{t}\ln\frac{Q_1}{Q_n} = \frac{1}{t}\ln\frac{28{,}5}{28{,}5 - V}$ | Время ($t$), ч | Объем азота ($V$), см³ | $k = \frac{1}{t}\ln\frac{Q_1}{Q_n} = \frac{1}{t}\ln\frac{28{,}5}{28{,}5 - V}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | — | 6 | 13 | 0,044 |
| 1 | 2 | 0,032 | $10^1/_2$ | 19 | 0,045 |
| $2^1/_4$ | 7 | 0,054 | 22 | 26 | 0,048 |
| 4 | 10 | 0,047 | 29 | $28^1/_2$ | — |
| 5 | 11 | 0,042 | | | |

была исключена постоянная интегрирования и величина $Q$ заменена пропорциональной величиной 28,5 — $V$; таким образом, было получено выражение

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{Q_1}{Q_n} = \frac{1}{t}\ln\frac{28{,}5}{28{,}5 - V}.$$

Результат вычисления вполне удовлетворителен.

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

## ВОЗМУЩАЮЩИЕ ДЕЙСТВИЯ

## Глава первая

### Возмущающие действия в жидкостях

**1. Влияние среды на скорость превращения. Действие контакта.** Химическое превращение совершается с отмеченной выше простотой только в довольно редких случаях. Действительно, скорость реакции до такой степени подвергается различным влияниям, что изучение хода превращения сводится главным образом к изучению возмущающих действий. Именно поэтому эти действия рассматриваются отдельно в работе.

Мы не останавливаемся в главе на рассмотрении таких самоочевидных причин неправильностей, как, например, негомогенное состояние взаимодействующих тел, выделение теплоты, сопровождающее реакцию, наличие вторичных превращений и т. д. Я хочу обратить внимание на менее очевидные возмущающие действия.

Если мы возьмем за исходную точку нормальный ход превращения, то совершенно ясно, что при изучении возмущающих действий придется сначала заняться превращением, которое совершается в жидкостях. Действительно, в этих условиях возмущающие действия еще мало заметны и легко устранимы, в то время как изучение газа представляет в этом отношении значительно большие трудности. Этим вопросом мы сможем заняться только позже.

В самом деле, если превращение совершается в жидкости, то встречается одна причина неправильности, заслуживающая специального рассмотрения, а именно влияние среды на скорость реакции. Несомненно, что если это влияние действительно имеет место, то данные, относящиеся к различным фазам какого-либо химического превращения, не будут сравнимы между собой, так как среда постепенно изменяется благодаря появлению продуктов реакции. Все изучение хода превращения будет иллюзорным, если не исключено заранее влияние этого возмущающего действия.

Влияние среды на скорость превращения по мере совершения последнего является наиболее важным и наиболее реальным, даже если химические действия или какие-либо аналогичные другие действия представляются исключенными, и все-таки, по моему мнению, так называемое действие контакта является реальным. Это мое убеждение будет подтверждено рядом уже известных наблюдений, затем рядом опытов, произведенных в разное время в различных местах, и, наконец, «механическими» соображениями.

Многочисленные наблюдения над влиянием среды на скорость превращения сводятся в большинстве случаев к совершенно естественным действиям этой среды; они ни в коей мере не заставляют допускать существование такого таинственного явления, как действие контакта. Таким образом, мне представляется, что три следующие ниже категории наблюдений являются лишенными всякого значения для разрешения поставленного вопроса.

1. Прежде всего, действия среды явно химической природы.

2. Затем наблюдения, сделанные при негомогенном состоянии превращающихся веществ; они еще мало убедительны. Действительно, в случае процессов, подобных тем, которые совершаются в присутствии платиновой черни, всегда есть основание предполагать, что причиной изменения скорости являются местные уплотнения. Затем и этот пункт относится к опытам Богуского[15*] по изучению скорости растворения известняка в разбавленных кислотах, изменение среды (произведенное, например, прибавлением определенных солей) может способствовать обновлению кис-

[15*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1876, Jg. 9, S. 1646.

лоты, превращенной около известняка, и влиять, таким образом, на скорость совсем иначе, чем контактом.

3. Наконец, во многих исследованиях, проведенных с жидкостями, следует принимать во внимание возможность действия среды на число столкновений превращающихся молекул. Действительно, изменение скорости диффузии или, другими слова́ми, более или менее вязкое состояние жидкости должно влиять на скорость превращения независимо от действия контакта.

Мне кажется, что действие самой среды, обусловленное только ее присутствием, подтверждается нижеследующими наблюдениями, которые свободны от указанных возражений.

1. Различные газы оказывают удивительное действие на скорость окисления фосфора. Оно не происходит, например, в воздухе после прибавления 1/3 сернистого водорода, 1/50 эфира, 1/450 этилена, 1/1000 фосфористого водорода, 1/1820 бензина, 1/4444 скипидара. Мне кажется маловероятным, чтобы здесь имели место только чисто химические действия, хотя это мнение высказывалось совсем недавно [16*].

2. Скорость разложения аммиака при высокой температуре уменьшается до 4% нормальной скорости в присутствии ртутных паров и до 2% в присутствии паров воды [17*].

3. Исследуя соединение водорода с хлором под действием света, Бунзен и Роско [18*] наблюдали уменьшение скорости превращения

| | | | |
|---|---|---|---|
| до | 38% | при | 6/1000 водорода |
| | 10% | | 5/1000 кислорода |
| | 60% | | 10/1000 хлора |

4. Образование озона в тихом электрическом разряде становится невозможным в присутствии следов хлора. Наоборот, азот, водород и фтористый кремний облегчают образование озона [19*].

5. Бертло и Пеан де Сен-Жиль [20*] нашли, что избыток спирта замедляет этерификацию уксусной кислоты таким образом, что при 100° в течение 4 ч одна молекула этой кислоты превращалась

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| на | 28% | в присутствии | 2 | молекул спирта. |
| | 18% | | 5 | |
| | 1% [21*] | | 10 | |

6. Меншуткин, [22*] в свою очередь, нашел, что избыток анилина замедлял действие его на уксусную кислоту таким образом, что в течение 15 мин

16* J. Chem. Soc., 1879, vol. 35, p. 419. Жидкий фосфористый водород дает подобное же явление.— Philos. Mag., Ser. 3, 1834, vol. 5, p. 408.
17* Ann. Chem. und Pharm., 1864, Bd. 131, S. 129.
18* Poggendorf's Ann., 1857, Bd. 100, S. 499, 501, 502.
19* C. r. Acad. Sci., 1880, t. 91, p. 762.
20* Ann. chim. et phys. Sér. 3, 1862, t. 141, p. 90.
21* *Schwab L. C.* Bijdrage tot de kennis der Estervorming, blz. 37.
22* Ber. Dtsch. chem. Ges., 1882, Jg. 15, S. 1618.

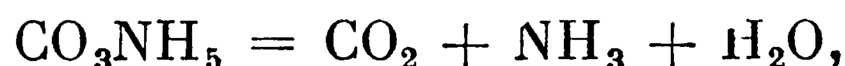
при 155° одна молекула этой кислоты превращалась в ацетанилид

$$\text{на} \begin{Bmatrix} 35\% \\ 29\% \end{Bmatrix} \text{в присутствии} \begin{Bmatrix} 1 \\ 2 \end{Bmatrix} \text{молекул анилина.}$$

Во время моих исследований наконец обнаружились два явления, заслуживающих внимания.

Во-первых, я наблюдал, что образование карбаминовокислого аммония из углекислоты и аммиака ускоряется в присутствии паров воды и замедляется, наоборот, при наличии паров спирта.

Прежде чем приступить к описанию этих наблюдений, я хочу особо отметить, что действие паров воды не связано с образованием карбоната аммония, который может получаться в присутствии паров воды. Специальные исследования действительно показали мне, что смесь воды, аммиака и углекислоты, получаемая путем возгонки кислого карбоната аммония согласно уравнению



$$CO_3NH_5 = CO_2 + NH_3 + H_2O,$$

образует сперва с весьма большой скоростью карбаминовокислый аммоний



$$CO_2 + 2NH_3 = CO_2N_2H_6$$

и затем весьма медленно вещество, о котором говорилось ранее:



$$CO_2N_2H_6 + H_2O = CO_3NH_5 + NH_3.$$

Прибор *ABC*, с помощью которого я исследовал ускоряющее влияние паров воды, а также и замедляющее влияние паров спирта, изображен на рис. 3. Боковая часть *C* заполняется карбаминовокислым аммонием и запаивается на горелке; весь прибор заполняется ртутью и помещается в бюретку *D*. При нагревании карбаминовокислого аммония образующаяся смесь углекислоты и аммиака сместит ртуть в отделениях *A* и *B*; после введения этой смеси в достаточном количестве переходим к изучению образования карбаминовокислого аммония с целью сравнения скоростей, с которым оно совершается в *A* и *B*.

Давление, которое создает газообразная смесь в обоих отделениях, определяется от времени до времени, причем необходимо поддерживать постоянным объем, занимаемый смесью, выпуская ртуть из бюретки в тот момент, когда жидкость входит в *A* или *B*. Если наполнение было хорошо проведено, то получают полное равенство скоростей превращения в обоих отделениях. Когда это установлено, в *A* вводится маленькая ампула, содержащая следы воды (0,0002 г, или 4% употребленного карбаминовокислого аммония), которая испаряется на холоду в предоставленном ей пространстве; оба отделения затем нагреваются (в воздушной бане), чтобы разложить карбаминовокислый аммоний, который покрывает стенки; таким образом получают снова смесь углекислоты и аммиака в *A* и *B* с той только разницей, что в *A* присутствуют пары воды.




Рис. 3

Эта разница наглядно проявляется в скорости превращения, совершающегося в обоих отделениях, если они находятся при обычной температуре; скорость примерно удваивается от присутствия паров воды в отделении *A*.

Аналогичным образом было установлено замедляющее влияние паров спирта, в то время как значительное количество воздуха не оказывало никакого влияния.

Во-вторых, я привожу результаты исследований, проведенных в моей лаборатории Швабом, Райхером и мной, по влиянию среды на скорость превращения, ход которого уже был исследован. Эти опыты были проведены со специальной целью, но результаты их еще раз убедили меня в том, что при изучении хода превращения нужно обращать особое внимание на влияние среды на скорость совершающегося превращения. Эти опыты показали, что:

1) присутствие поваренной соли замедляет превращение дибромянтарной кислоты при 100°,

2) эта соль ускоряет действие соды на хлорацетат натрия при 100°,

3) она также ускоряет это действие на холоду,

4) поваренная соль замедляет, наоборот, на холоду действие соды на этилацетат;

5) присутствие сульфата натрия ускоряет действие соды на хлорацетат натрия.

Результаты помещены в табл. ⟨6⟩. ⟨Исследованные реакции:⟩

I. Превращение дибромянтарной кислоты при 100°.

II и III. Превращение смеси хлорацетата натрия и едкого натра на холоду и при 100°.

IV. Омыление этилацетата содой при 9°.

1. Водный раствор.

2 и 3. Растворы, содержащие 17,8 и 35,6 г $NaCl$ на литр.

4 и 5. Растворы, содержащие 40,363 и 80,726 г $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ на литр.

⟨Таблица 6⟩

| Исследованная реакция | Значения *k* в различных средах | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| I | 0,0167 | 0,0162 | 0,0153 | | |
| II | 0,015 | 0,0188 | 0,0213 | 0,0169 | 0,0192 |
| III | 0,000019 | 0,000023 | 0,000029 | | |
| IV | 2,25 | 2,16 | 1,93 | | |

Можно было бы дополнить эти исследования другими, в которых действие контакта среды проявляется несколько менее очевидным образом ввиду возможности действий другого характера. Я, однако, предпочитаю заменить их следующими соображениями.

Отметим сначала, что существенно необходимо, чтобы среда влияла на равновесие находящейся в ней молекулы и чтобы изменение среды, например, вызывало какое-то изменение в относительном положении атомов, из которых эта молекула состоит. Исключительная способность молекулы к превращению при малейшем изменении, происходящем в ней [23*], позволяет ожидать изменения этой способности уже вследствие самого факта окружения [10].

Упомянем в связи с этими замечаниями исследования Ландольта [24*] над изменением вращательной способности вещества вследствие его растворения в жидкостях, химическое действие которых маловероятно, как, например, в случае скипидара, растворенного в спирте, бензине или уксусной кислоте. Действительно, для химиков, которые видят во вращательной способности следствие проявления молекулярной структуры (даже вне всяких специальных гипотез), изменение этой способности будет указанием изменения равновесия молекулы. Я приведу здесь текст отрывка из работы Ландольта, в котором он высказывает точку зрения на этот предмет [25*]: «Возможно, что, если между молекулами активного вещества (скипидара) появляются другие молекулы (спирта), при этом происходит определенное изменение в структуре первого вещества; в каждой его молекуле становится иным расстояние между атомами, их расположение в пространстве, а также и характер движения атомов» [11].

Резюмируем: эксперимент и теория приводят к заключению о действии контакта в динамических исследованиях, иначе говоря, о влиянии среды, обусловленном лишь ее присутствием, на скорость реакций. Поэтому при изучении хода превращений нужно уделять самое большое внимание этому влиянию.

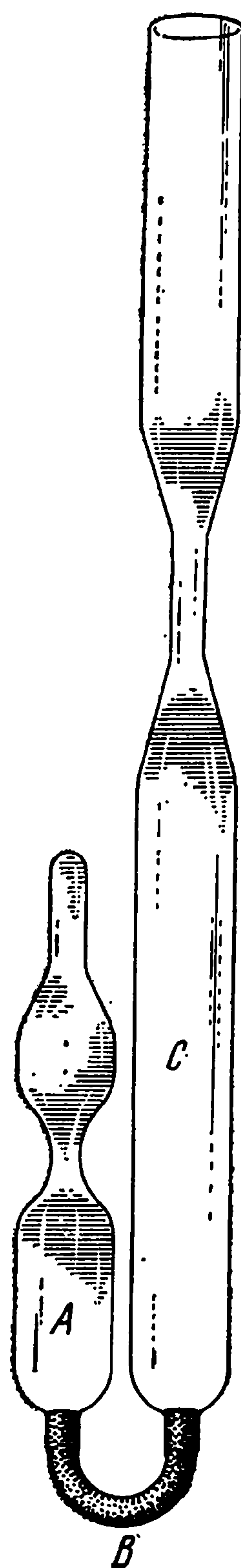
**2. Влияние давления на скорость превращения.** Мало что можно прибавить к возмущающим действиям, дающим в жидкостях отклонение от нормального хода превращения; необходимо главным образом рассмотреть в этом отношении влияние среды. Отметим, что здесь не имеются в виду самоочевидные причины неправильности и что возмущающее действие, связанное с объемом, занимаемым превращающимся веществом, было разобрано в первой главе этой работы. Имея в виду исследования, которые будут описаны позднее, необходимо было обратить особое внимание на влияние сжатия на скорость превращения жидкостей или твердых

---

[23*] Это ясно проявляется в случае медленной мономолекулярной реакции; действительно, медленность ее показывает, что многие молекулы, находящиеся, повидимому, в одинаковых условиях, отличаются тем не менее одна от другой таким образом, что лишь часть их претерпевает превращение в данный момент.

[24*] *Landolt H.* Das optische Drehungvermögen organischer Substanzen und die praktischen Anwendungen desselben. Braunschweig: Vieweg, 1879. 237 S.

[25*] Ibid., S. 59.




Гис. 4

тел. Действительно, не может быть никаких сомнений относительно реальности этого влияния. Наряду с теоретическими соображениями, заставляющими предполагать это влияние, имеются также весьма убедительные экспериментальные результаты.

Райхер [26*] доказал в моей лаборатории, что давление в 16 атм вызывает превращение моноклинической серы в ромбическую при 96°, температура, при которой под нормальным давлением превращение идет в противоположном направлении. Соединение серы и мышьяка со многими металлами было осуществлено Спрингом [27*] с помощью очень высоких давлений. Известно, наконец, что многие превращения происходят под действием удара [28*].

Вопрос, который я себе поставил, более узок; я имел в виду лишь выяснить, следует ли при изучении скорости реакции, протекающей при 150° в запаянных трубках, содержащих водные растворы, принимать во внимание возникающее давление. Ответ на этот вопрос был отрицательным.

Это оправдывается прежде всего опытами Бертло и Пеана де Сен-Жиля [29*]. Этерифицированная часть смеси спирта и кислоты остается почти одинаковой в трех парах опытов, в которых изменяется только давление:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 атм | 0,059 | 0,128 | 0,494 |
| 50 атм | 0,056 | 0,126 | 0,487 |

Я нашел, что то же самое имеет место для влияния давления в 6 атм на скорость превращения дибромянтарной кислоты в водном растворе при 100°. Этот раствор погружался в кипящую воду в парах запаянных трубок различного типа: с одной стороны, в обычных запаянных трубках, с другой — в трубках, устройство которых представлено на рис. 4. В части *A* этих последних трубок находился эфир, отделенный столбиком ртути *B* от дибромянтарной кислоты, находящейся в *C*. Трубки вверху запаивались на горелке. Первоначальный титр (= 1) повышался в результате превращения до ⟨следующих⟩ значений:

| | | |
|---|---|---|
| 1 атм | 1,247 | 1,231 |
| 6 атм | 1,229 | 1,198 |

---

[26*] *Reicher L. Th.* De temperatuur der allotropische verandering van de zwavel en haar afhankelijkheid van der druck. Amsterdam, 1883, blz. 89.
[27*] Bull. Acad. roy. Belg. Ser. 3, 1883, t. V.
[28*] *Meyer L.* Dynamik der Atome, 1883, S. 393.
[29*] Ann. chim. et phys. Sér. 3, 1872, t. 66, p. 45.

Эта небольшая разница окажется еще меньше, если принять во внимание, что при опорожнении для титрования более сложных трубок, служивших для опытов под давлением, легко происходит небольшая потеря кислоты.

## Глава вторая
## Возмущающие действия в газах

**1. Величина возмущающих действий в газах.** Если возмущающие действия, встречающиеся при изучении превращений в газах, рассматриваются отдельно от тех, которые обнаруживаются в жидкостях, то это вовсе не связано с какими-либо принципиальными различиями между двумя случаями. Это разделение основывается исключительно на различной степени, в которой проявляются возмущающие действия. В жидкостях их легко избежать, и они позволяют, если принять некоторые меры предосторожности, обнаружить истинный характер хода превращения во всей его простоте. Мне кажется поэтому, что жидкости явятся в дальнейшем материалом для динамических исследований, поскольку дело будет касаться законов, управляющих скоростями различных реакций.

Совсем иначе обстоит дело с газами; неправильности реакций играют здесь настолько важную роль, что часто нормальный ход превращения очень трудно осуществить. Поэтому мне кажется, что газы предназначены для изучения возмущающих действий, из которых некоторые, как мы увидим, представляют весьма большой интерес. Анализируя историю вопроса, можно видеть это различие уже в легкости осуществления нормального хода превращения в обоих указанных случаях.

Действительно, поскольку дело касалось жидкого состояния, я мог найти в исследованиях хода превращений, произведенных другими химиками, ряд наблюдений, которые более или менее отвечали условиям вышеприведенных уравнений. Таковы наблюдения Буханана, касающиеся превращения смеси хлорацетата натрия и водного раствора хлоруксусной кислоты [30*], наблюдения Уреха над двойной вращательной способностью молочного сахара [31*] и над инверсией тростникового сахара [32*], а также исследования Вардера по омылению [33*].

Иначе обстоит дело в случае химических превращений, происходящих в газах. Результаты исследований, произведенных до настоящего времени, чрезвычайно сильно отклоняются от условий, налагаемых алгебраическими уравнениями; это относится к исследованиям по этерификации [34*] Бертло и Пеана де Сен-Жиля и к исследованиям Лемуана [35*] над образованием и превращением иодистоводородной кислоты.

---

30* Ber. Dtsch. chem. Ges., 1871, Jg. 4, S. 863.
31* Ibid., 1882, Jg. 15, S. 2457.
32* Ibid., 1883, Jg. 16, S. 2270.
33* Amer. Chem. J., 1882, vol. 3.
34* Ann. chim. et phys. Sér. 3, 1872, t. 66, p. 53.
35* *Lemoine G.* Études sur les équilibres chimiques. P.: Dunod, 1881, p. 72.

⟨Таблица 7⟩

| Время | Давление оксиметилена, мм | Время | Давление оксиметилена, мм |
|---|---|---|---|
| 0 | 23,6 | 50 дн | 15 |
| $2^1/_3$ ч | 21,1 | 82 дн | 11,8 |
| $67^1/_2$ ч | 20,6 | 3 мес | 9,5 |
| 6 дн | 18,8 | 4 мес | 4,9 |
| 34 дн | 16,8 | 5 мес | 2,9 |

Занявшись весьма тщательным изучением нескольких превращений веществ в газообразном состоянии, я пришел, однако, к абсолютно тем же результатам. Я укажу на опыты, сделанные в этом направлении над: 1) полимеризацией оксиметилена, 2) полимеризацией циановой кислоты, 3) превращением влажной гремучей смеси, 4) превращением сухой гремучей смеси.

1. Полимеризация оксиметилена. Из исследований Гофмана [36*] мы знаем что газообразный оксиметилен соответствует формуле $H_2CO$ и что это вещество превращается постепенно в твердый полимер, для которого с большой вероятностью можно считать правильной формулу $H_6C_3O_3$, так как аналогичное соединение серы имеет плотность паров, соответствующую формуле $H_6C_3S_3$ [37*].

Это превращение, которое, вероятно, является тримолекулярным, казалось мне поэтому исключительно интересным; вот почему я решил изучить его ход при постоянном объеме.

Прибор, которым я пользовался (рис. 5), представляет собой объемистый баллон *A*, снабженный трубкой *B* барометрической длины; откачав баллон насколько возможно (примерно до 2,01 мм) посредством воздушного насоса, в него вводят через ртуть газообразный оксиметилен, который выделяется из маленькой нагретой реторты, содержащей вещество $H_6C_3O_3$ [38*]. По достаточном заполнении прибора он помещается в бюретку *C* со ртутью [39*], причем объем поддерживается постоянным, и время от времени измеряется давление неизмененного оксиметилена.

Полученные результаты помещены в табл. ⟨7⟩ [40*].

Ход этого превращения не соответствует ни одному из приведенных вначале уравнений, и опыт, повторенный несколько раз в моей лаборатории как Швабом, который получил приведенные результаты, так и мной самим, всегда приводил к одинаковым результатам [41*].

---

36* Ber. Dtsch. chem. Ges., 1869, Jg. 2, S. 156.

37* Ibid., 1870, Jg. 3, S. 588.

38* Приготовленное посредством хлоруксусной кислоты или метилового спирта.

39* См. также *D* на рис. 3

40* Полное давление, приведенное к 0°, за вычетом начального давления воздуха (2,01 мм).

41* Превращение не совсем столь просто, как нам желательно, так как имеет место не только образование полимера, но также и его обратный распад. В результате получается некоторое окончательное максимальное давление, соответствующее

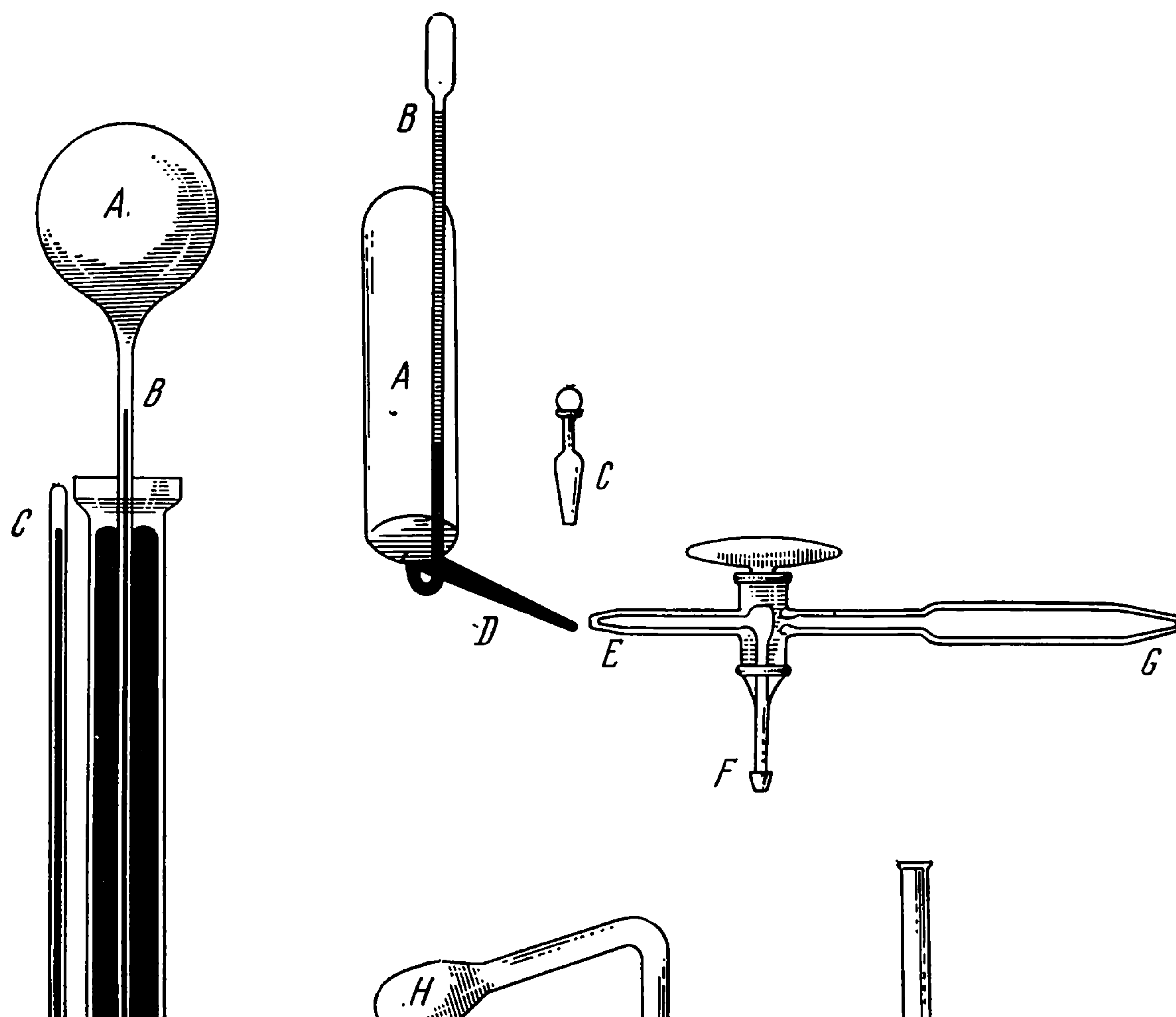



Рис. 5 Рис. 6 Рис. 7

2. Полимеризация циановой кислоты. Превращение циановой кислоты в циамелид, происходящее в жидкой кислоте со взрывом, в газообразной кислоте происходит достаточно медленно, что делает его весьма удобным для динамических исследований.

Прибор, употреблявшийся для этих опытов, представлял собой цилиндрический сосуд *A* (рис. 6), снабженный небольшим манометром *B*. Прибор наполнялся жидкой циановой кислотой, приготовленной посредством нагревания безводной циануровой кислоты в реторте *H* (рис. 7) и конденсацией получаемого продукта посредством охлаждения в *J*; затем получаемое вещество наливалось в маленький охлажденный сосудик *C*, который присоединялся, будучи предварительно открыт, к кончику *F* стеклянного крана. Посредством этого крана содержимое *C* может быть соединено с воздушным насосом *G* для удаления находящегося в нем воздуха и затем с наполняемым прибором, который припаян посредством боковой трубки *D* и *E* и который предварительно откачан. После заполнения прибор отсоединяется с помощью горелки, и начинаются измерения давления.

Из табл. ⟨8⟩ видны полученные результаты.

---

наблюдавшемуся Толленсом (Ber. Dtsch. chem. Ges., 1882, Jg. 15, S. 1629) явлению испарения полимера. Однако отклонения, наблюдаемые в ходе превращения, слишком велики, чтобы они могли быть приписаны указанной причине.

⟨Таблица 8⟩

| Время, ⟨дн⟩ | Давление циановой кислоты, мм | Время, ⟨дн⟩ | Давление циановой кислоты, мм | Время | Давление циановой кислоты, мм |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 139 | 13 | 104,1 | 50 дн | 65,9 |
| 1 | 136,8 | 16 | 99,2 | 2 мес | 56,5 |
| 2 | 131,8 | 19 | 94,7 | 4 мес | 44,1 |
| 3 | 128,4 | 21 | 91,5 | 5 мес | 39,7 |
| 4 | 125,4 | 23 | 89,1 | 6 мес | 33,3 |
| 5 | 121,4 | 26 | 85,5 | 8 мес | 30,3 |
| 7 | 116,7 | 27 | 84,1 | 10 мес | 27,6 |
| 9 | 112,2 | 29 | 82,3 | 20 мес | 13 |
| 12 | 106,1 | 45 | 68,4 | | |

⟨Они⟩ тоже не соответствуют ни одному из приведенных вначале уравнений. Однако опыт, повторенный несколько раз, приводил всегда к тем же самым результатам.

3. Превращение влажной гремучей смеси [12]. Обнаружив, что при 440° гремучая смесь превращается в воду достаточно медленно для изучения этого явления, я приступил к исследованию этого химического процесса, столь заманчивого по своей простоте. Поскольку дело касалось влажной гремучей смеси, я использовал прибор, напоминавший термометр больших размеров; я наполнил его с помощью газовой бюретки *A* (рис. 8), содержавшей гремучую смесь [42*]. Посредством крана *B* наполняемый прибор (изображенный на рисунке в горизонтальном положении) сообщается либо с воздушным насосом через *D*, либо с бюреткой *A*; таким образом из прибора удаляется находящийся в нем воздух и он заполняется гремучей смесью; затем, закрыв кран *C*, прибор отсоединяют между *C* и *B*. В трубку, расположенную налево от крана *C*, вводят немного ртути, затем кран открывают для впуска в капиллярную трубку прибора маленького ртутного указателя (*I* на рис. 10) и столбика воздуха соответствующей длины (*L* на рис. 10); затем трубку нагревают на горелке справа от *C*.

Прибор для нагревания (рис. 9) представляет собой железный цилиндрический сосуд *A*, содержащий кипящую серу; два окошечка из слюды, одно из них обозначено через *C*, позволяет наблюдать высоту паров серы, которая устанавливается действием регулятора *D* [43*] на питание источника тепла — газовой печи Перро.

Определение количества гремучей смеси, оставшегося после определенного времени нагревания, происходит следующим образом; прибор в горизонтальном положении погружается в воду *M* (рис. 10) для того, чтобы выравнять температуру во всех частях его; затем длина столбика воздуха *L* измеряется по шкале *I*, указанной на рисунке; эта длина будет обратно

---

[42*] Приготовленную по Бунзену. См.: *Bunsen R.* Gasometrische Methoden. 2. Aufl. Braunschweig: Vieweg, 1877, S. 76.

[43*] Конструкция Клессена.

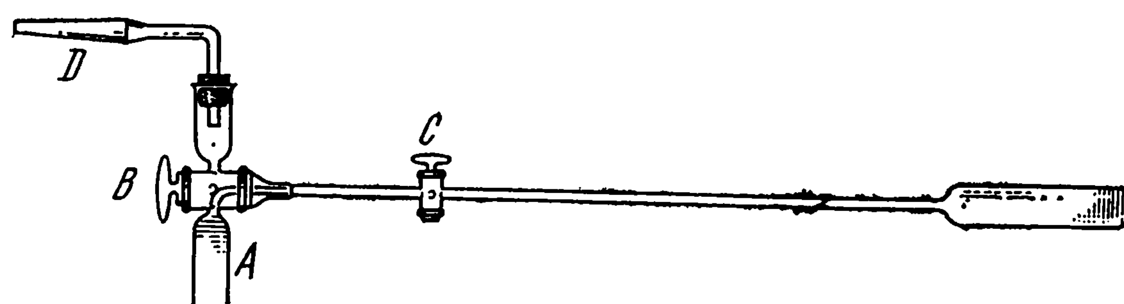



Рис. 8

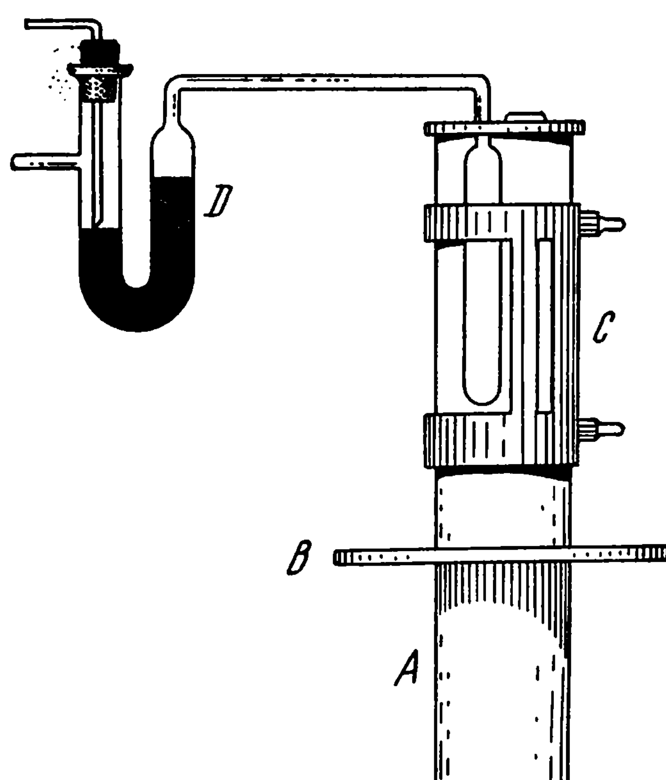
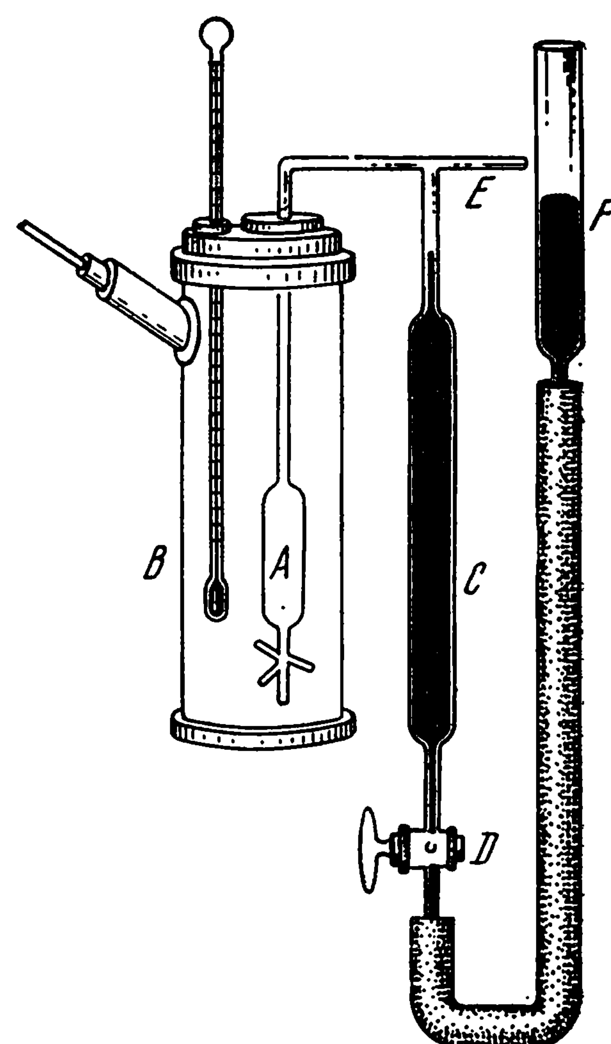



Рис. 9



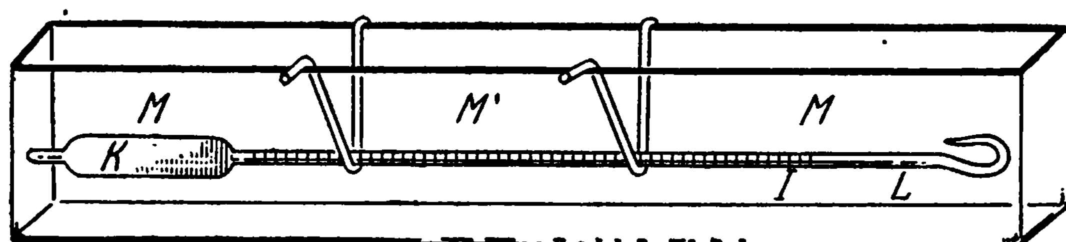




Рис. 10

Рис. 11

пропорциональна давлению [44*] или количеству оставшейся гремучей смеси.

Приводим полученные результаты ⟨табл. 9⟩.

Результаты этого опыта, повторенного несколько раз, также не согласуются с предшествующими уравнениями.

4. Превращение сухой гремучей смеси. Предыдущий прибор был несколько видоизменен для этих опытов. Резервуар *A* [45*] (рис. 11) наполняется, как и прежде, через трубку *E*, но он сообщается с добавочными приспособлениями *CD* и *F*, содержащими ртуть и соединенными друг с другом резиновой трубкой; таким образом можно переводить часть гремучей смеси из *A* в *C* (опуская *F*) для просушки ее над небольшим количеством серной кислоты, находящейся в *C*. В то время как сосуд *A* на-

[44*] Столбик воздуха и гремучая смесь насыщены парами воды.

[45*] Нижняя часть с тремя боковыми отростками служит для избежания контакта резервуара *A* с цилиндрическим сосудом, содержащим кипящую серу.

⟨Таблица 9⟩

| Время, ч | Количество гремучей смеси, ⟨отн. ед.⟩ | Время, ч | Количество гремучей смеси, ⟨отн. ед.⟩ | Время, ч | Количество гремучей смеси, ⟨отн. ед.⟩ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 34 | 0,902 | 68 | 0,853 |
| 6 | 0,974 | 41 | 0,893 | 75 | 0,846 |
| 13 | 0,951 | 47 | 0,881 | 82 | 0,839 |
| 20 | 0,931 | 54 | 0,871 | 89 | 0,831 |
| 27 | 0,915 | 61 | 0,863 | 116,5 | 0,808 |

⟨Таблица 10⟩

| Время, ч | Давление гремучей смеси, мм | Время, ч | Давление гремучей смеси, мм | Время, ч | Давление гремучей смеси, мм |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 997,7 | 29½ | 938,4 | 67½ | 894,9 |
| 5 | 980 | 38½ | 926,4 | 78½ | 885,3 |
| 12 | 965,6 | 47¾ | 914,9 | 99½ | 871,1 |
| 20 | 953,2 | 57 | 905,2 | 126⅔ | 860 |

гревают в уже описанной серной бане (а не в приборе *B*, который будет использован позднее), вся гремучая смесь находится в сосуде *A*, кран *D* при этом закрыт. Через определенное время, прекратив нагревание, этот кран открывают и трубку раз сто поднимают и опускают, так что высушивание происходит во время охлаждения. Количество оставшейся гремучей смеси определяется ее давлением при постоянном объеме и известной температуре [46*].

Полученные результаты ⟨см. табл. 10⟩.

Приведенные вначале уравнения здесь также не удовлетворяются.

В результате опытов я считаю возможным утверждать, что, в то время как жидкое состояние характеризуется нормальным ходом химического превращения, даже когда его не обставляют особыми предосторожностями, в газообразном состоянии ничего подобного не имеет места.

**2. Характер возмущающих действий в газах. Влияние стенок (образование циамелида и воды).** Так как отклонения от нормального хода превращения, наблюдаемые в газах, показались мне явлениями второстепенными, то я решил сперва определить их происхождение. Я нашел, что во всех описываемых случаях было возможно обнаружить путем опыта существование возмущающих действий.

Обратимся вначале к возмущающим действиям, уже известным нам из изучения жидкостей. В этих случаях необходимо обращать внимание на объем, занимаемый реагирующими веществами. Объем должен быть

[46*] Погрузив резервуар *A* в проточную воду, отсчитывают с помощью катетометра температуру, барометрическое давление и разность уровней ртути в *C* и *F* при определенном объеме гремучей смеси.

ничтожным сравнительно с полным объемом. Это условие выполняется при изучении газов при нормальном давлении, но иначе обстоит дело с условием постоянства среды во время превращения. В самом деле, реакция газообразных веществ, как, например, превращение гремучей смеси, глубоко изменяет среду; этой средой в данном примере является сперва гремучая смесь, а затем образовавшиеся пары воды. Кроме этих двух возмущающих действий, которые показало нам изучение превращения в жидкостях, имеются еще три причины неправильности, которые особенно сильно ощущаются при работе с газами; это:

1) влияние величины поверхности стенок,
2) влияние природы стенок;
3) влияние движений атомов.

1. Влияние величины поверхности стенок (полимеризация циановой кислоты). Воспользовавшись случаем, который представился в моих исследованиях полимеризации циановой кислоты, я подверг специальному изучению влияние стенок на скорость превращения [47*]. Для этой цели применялся прибор, изображенный на рис. 12; отделения *A* и *B* имеют одинаковую емкость, но различную площадь стенок (〈отношение〉 6 : 1). Поместив некоторое количество ангидрида циануровой кислоты в *D*, погружаем прибор в бюретку со ртутью — *C*, откачиваем из него воздух насосом (соединенным с *D*) и затем отделяем насос с помощью горелки. Оба отделения заполняются газообразной циановой кислотой посредством нагревания циануровой кислоты; затем опускают прибор так, чтобы ртуть разъединяла оба отделения, и, наконец, от времени до времени измеряют давления неизмененной циановой кислоты. Измерения показывают, что скорость превращения в обоих отделениях весьма различна:

| | |
|---|---|
| Первоначальное давление | 188,4 мм |
| Давление через день | 146,8 мм (*A*) |
| | 157 мм (*B*) |

Отношение скоростей в *A* и *B* 1,33 : 1. Скорость в отделении *A*, поверхность которого в 6 раз превышает поверхность *B*, оказалась значительно большей.

2. Влияние природы стенок. Ввиду того что величина поверхности стенок влияет на скорость превращения, можно предвидеть, что природа этих стенок будет тоже иметь значение. Это заслуживает особого внимания в динамических исследованиях, в тех случаях, когда само превращение изменяет природу стенок, например, благодаря осаждению твердых продуктов реакции. Хотя этот вопрос уже изучался [48*], я все же решил исследовать это явление с тем, чтобы добиться устранения влияния характера стенок. Были изучены: а) полимеризация циановой кислоты и б) превращение гремучей смеси.

а. Влияние изменения стенок при полимеризации циановой кислоты.

---

[47*] О влиянии стенок см., например: *Naumann A.*— Ann. Chem. und Pharm., 1871, Bd. 160, S. 28.

[48*] Упомянутая работа Наумана и др.

Влияние циамелида, оседающего на стенках при полимеризации циановой кислоты, было исследовано посредством прибора, изображенного на рис. 3. Газообразная циановая кислота вводилась указанным выше способом только в отделение *B*. Когда внутренние стенки покрывались циамелидом в результате частично прошедшего превращения, неизмененная циановая кислота распределялась по обоим отделениям при поднятии прибора; разъединяя снова оба отделения, опуская прибор, приступали к измерению давления. Привожу полученные результаты:

| | |
|---|---|
| Первоначальное давление | 49,5 мм |
| Давление через день | 44,5 мм (*A*) |
| | 32,4 мм (*B*) |

Отношение скоростей в *A* и *B* 1 : 3,42. В приборе со стенками, покрытыми циамелидом, превращение совершается с более чем тройной скоростью.

б. Влияние изменения стенок при превращении гремучей смеси.

Ускоряющее влияние осадка циамелида можно было предвидеть. Мне же пришлось столкнуться с неожиданным, правда аналогичным явлением при изучении образования воды; я опишу его для того, чтобы показать, как велики должны быть предосторожности при динамических исследованиях в случае работ с газами. Действительно, результаты, полученные при изучении хода этого превращения, как мне казалось, выявили возмущающее действие, которое, усиливаясь в течение реакции, замедляло последнюю. Теперь я докажу экспериментальным путем, что здесь мы имеем дело с изменением природы стенок, происходящим во время образования воды; это изменение, почти незаметное невооруженным глазом и проявляющееся только небольшим расстекловыванием, оказывает исключительное влияние на образование воды; в конце концов оно делает почти невозможным образование воды при 440°.

В описанных опытах прибор (<см.> рис. 11), наполненный гремучей смесью, дал при 440°

| | |
|---|---|
| Первоначальное давление | 997,7 мм, |
| Давление через 5 ч | 980 мм, |
| Уменьшение на каждый час | 3,5 мм. |

Этот же прибор дал по истечении 130 ч и после того, как он снова был заполнен гремучей смесью:

| | |
|---|---|
| Первоначальное давление | 801,1 мм, |
| Давление через 20 ч | 788,8 мм, |
| Уменьшение на каждый час | 0,6 мм. |

Иначе говоря, изменение природы стенок, полученное по истечении 130 ч нагрева, уменьшило скорость превращения до одной шестой ее первоначального значения.

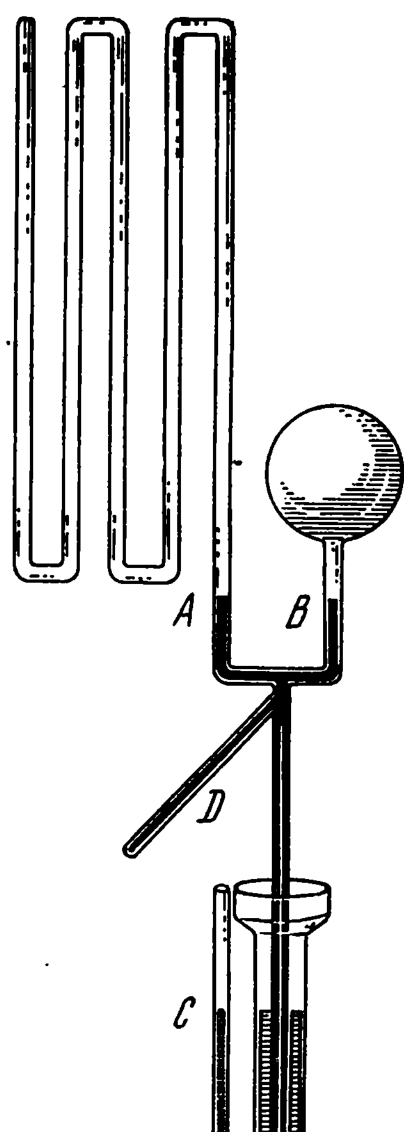



Рис. 12

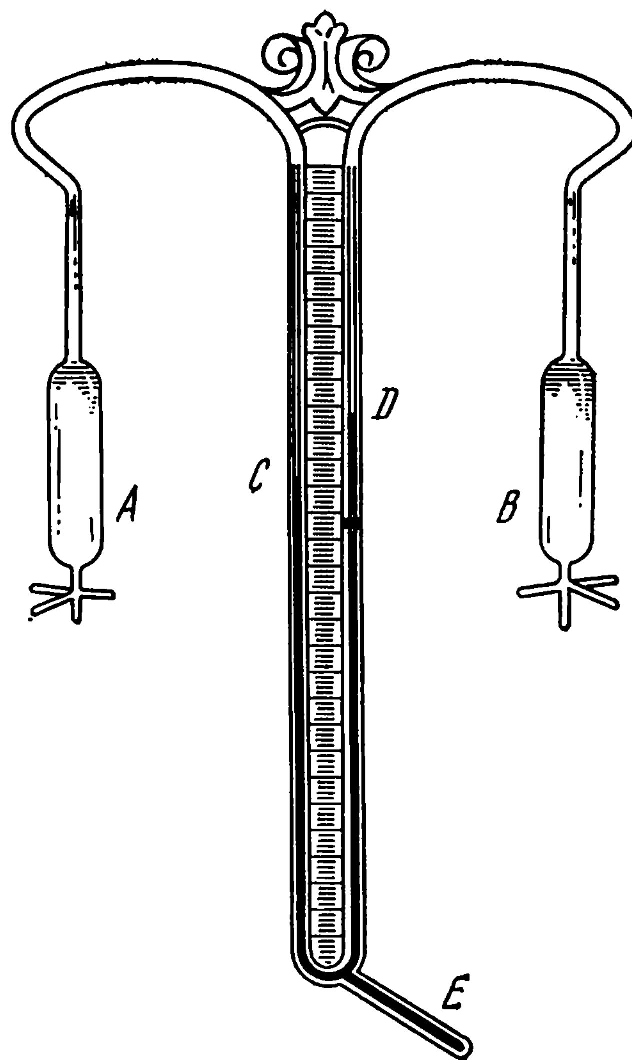



Рис. 13

Этот результат был получен посредством прибора, изображенного на рис. 13. Резервуар *A*, употреблявшийся в предшествующих опытах и выдержавший, следовательно, 150 ч нагрева, употреблялся одновременно с другим резервуаром *B*, идентичным по форме, но еще не бывшим в работе. Оба резервуара сообщались между собой посредством капилляра *CD*. Воздух откачивался из обоих резервуаров через трубку *E*, после чего они заполнялись гремучей смесью; затем для прекращения сообщения между двумя резервуарами и для сравнения давлений находящейся в них гремучей смеси в трубку *CD* вводился столбик ртути. Наконец трубка *E* запаивалась на горелке. Оба резервуара затем нагревались одинаковым образом посредством двух печек системы Перро, хорошо отрегулированных регулятором Клессена и содержавших кипящую серу в двух цилиндрах описанной выше конструкции. От времени до времени останавливали подогрев и после охлаждения резервуаров их погружали в воду городского водопровода для выравнивания температуры; затем по миллиметровой шкале отсчитывалась высота уровней ртути в трубке.

Привожу полученные результаты ⟨(табл. 11)⟩.

Результат совершенно ясен. В приборе, уже бывшем в употреблении, образование воды происходило значительно медленнее, чем в новом.

**3. Характер возмущающих действий в газах. Атомные движения (окисление фосфористого водорода).** Возмущающие действия, упомянутые в предыдущих главах, представляли интерес лишь с точки зрения учета их при динамических исследованиях. Иначе обстоит дело с действием, которое будет предметом изучения настоящего раздела. Я бы охот-

⟨Таблица 11⟩

| Время, ч | Высота столбика ртути, мм | | Разность скоростей, мм/ч | Время, ч | Высота столбика ртути, мм | | Разность скоростей, мм/ч |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Прибор, использовавшийся ранее | Новый прибор | | | Прибор, использовавшийся ранее | Новый прибор | |
| 3 | $111^3/_4$ | 111 | 0,17 | 7 | $109^3/_4$ | $114^3/_4$ | 0,75 |
| $6^1/_2$ | 112 | 112 | 0,57 | $7^1/_3$ | 107 | $117^1/_4$ | 0,92 |
| 6 | $111^1/_2$ | $113^1/_4$ | 0,54 | $7^2/_3$ | $103^1/_4$ | $120^1/_4$ | 0,78 |
| | | | | | 100 | 123 | |

но исследовал его более серьезно, но я удалился бы таким образом от поставленной здесь цели. В 1817 г. Гутон Лабиллардьер открыл [49*] при изучении фосфористого водорода $PH_3$ крайне любопытное явление; он описал его следующим образом: «Газообразный $PH_3$ отличается от жидкого $P_2H_4$ тем, что не обладает свойством воспламеняться при соприкосновении с воздухом. Нужно, однако, отметить, что этот газ можно воспламенить на воздухе при обычной температуре посредством разрежения его. В этом можно убедиться, вводя в очень крепкую и длинную пробирку (окруженную на случай взрыва металлической сеткой) воздух или кислород и газообразный фосфористый водород, поддерживая уровень находящейся в пробирке ртути на одной высоте с наружным уровнем ртути. Если теперь, работая при 20° С, поднять пробирку таким образом, чтобы ртуть, находящаяся в ней, оказалась примерно на два дециметра выше ртути снаружи, в пробирке сразу произойдет детонация».

Не похоже на то, чтобы этот опыт привлек к себе большое внимание; Дюма [50*] повторил этот опыт и показал, кроме того, что для получения его необходимо иметь избыток фосфористого газа (2 объема на один объем кислорода). Наконец, Дэви [51*] наблюдал также сходное с предыдущим явление: «Я нашел, что фосфористый водород производит вспышку света, когда вводится в самый наилучший вакуум, который может дать превосходный воздушный насос конструкции Нерна».

Это неожиданное и исключительное явление, а именно тот факт, что увеличение объема ускоряет или даже вызывает реакцию, всегда создает затруднения для тех, кто видит в числе столкновений молекул основной фактор, определяющий скорость превращений.

Опыт, однако, прост и подтверждает наблюдение Лабиллардьера.

Я повторил этот опыт на приборе, представленном на рис. 14. Прибор заполняется ртутью, кран *C* при этом закрыт; отверстие, указанное на рисунке, служит для того, чтобы вводить через него в прибор *A* смесь кислорода и фосфористого водорода. После того как это боковое отверстие

---

49* Ann. chim. et phys. Sér. 2, 1817, t. 6, p. 304.

50* Ann. chim. et phys. Sér. 2, 1826, t. 31, p. 119, 124. См. также: *Roje.*— Poggendorf's Ann., 1806, Bd. 24, S. 127, 158.

51* Philos. Trans., 1817, vol. 107, p. 49.

закрывается пробкой, трубка $D$ присоединяется к баллону, из которого откачивается воздух. При открывании крана $C$ расширение газовой смеси определяет собой ее горение.

Подтвердив таким образом опыт Лабиллардьера, я уточнил условия, в которых он протекает. Это исследование могло быть предпринято только после открытия и исключения особой причины сгорания расширяющейся смеси кислорода и фосфористого водорода. Действительно, это сгорание может произойти при движении ртути, находящейся в контакте с упомянутой выше смесью. Следующий опыт показывает, что чувствительность к этому движению столь велика, что применение ртути связано с весьма большими неудобствами.

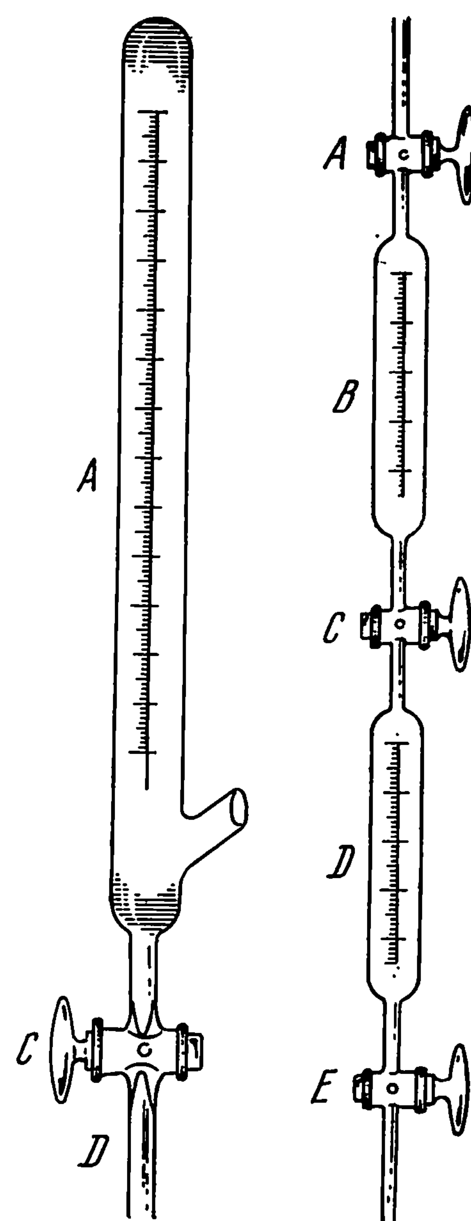


Рис. 14 Рис. 15

В заполненный ртутью прибор (рис. 15) вводят через $A$ небольшое количество смеси, состоящей из 2 объемов фосфористого водорода и 5 объемов воздуха; как и в предыдущем опыте, вытягивают ртуть (через $C$ и $E$, предварительно закрыв $A$) и разрежают смесь таким образом, пока она не заполнит весь прибор (75 объемов). Затем закрывают краны $C$ и $E$, разбавленная смесь оказывается в двух изолированных отделениях $D$ и $B$. В одном из них оставляют капельку ртути. Тогда даже небольшое сотрясение прибора, заполненного таким образом, сейчас же вызывает сгорание в том отделении, в котором находилась капелька ртути.

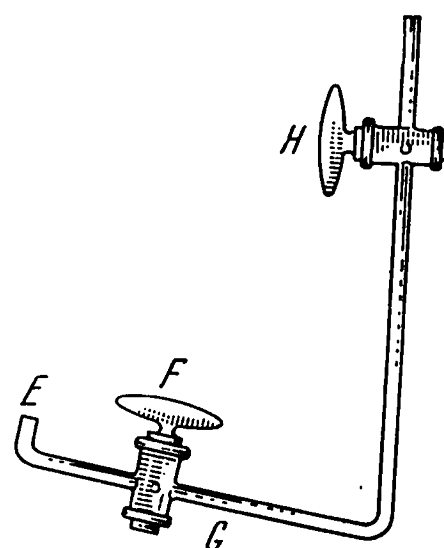


Рис. 16

Чтобы устранить эту причину взрыва, я заменил ртуть в большей части следующих опытов сиропообразным раствором хлористого кальция.

Работая с прибором, изображенным на рис. 14, я нашел, что не только расширение производило взрыв. Действительно, внезапное и более значительное расширение, чем то, которое в предыдущих опытах производило взрыв, не вызывает никакого изменения; газовая смесь сохраняется в этом разбавленном состоянии, не подвергаясь никаким изменениям. Но затем сжатие [52*], произведенное посредством открывания крана $C$ после введения $D$ в раствор хлористого кальция, вызывает взрыв.

Это явление изучалось затем количественно. Определялся объем смеси, состоящей из 1 см$^3$ $PH_3$ и 0,5 см$^3$ $O_2$ в момент взрыва; последний произво-

[52*] Крайне медленное во избежание нагревания.

⟨Таблица 12⟩

| ⟨Номер опыта⟩ | При разбавлении | ⟨Номер опыта⟩ | При сжатии | ⟨Номер опыта⟩ | ⟨При сжатии⟩ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3,5 | 5 | 9,5 | 9 | 9,9 |
| 2 | 5,1 | 6 | 6,8 | 10 | 5,5 |
| 3 | 7,35 | 7 | 3,9 | 11 | 3,3 |
| 4 | 11,7 | 8 | 8,9 | 12 | 5,6 |

дился то путем разбавления газа, то путем сжатия его после внезапного расширения. Этот объем измерялся с помощью делений трубки *A*; красновато-коричневый осадок, покрывающий стенки сосуда после взрыва, позволяет производить это измерение с большой точностью.

В табл. 12 приведен объем, занимаемый 1,5 см³ смеси в момент взрыва.

Мы можем констатировать большое расхождение в этих результатах — взрыв при разбавлении происходит между 3,5 и 11,7 см³, а взрыв при сжатии — между 3,3 и 9,9 см³; ниже я дам объяснение этому факту. Одно только совершенно очевидно здесь, а именно что есть какое-то состояние разбавления, благоприятное для явления и что больший или меньший объем тормозит это явление.

Причина замеченных расхождений заключается в том, что взрыв происходит не мгновенно, но является результатом повышения температуры, вызванного частичным превращением, как это имеет место, например, при взрыве циановой кислоты и жидкого озона.

Таким образом, медленное расширение производит взрыв в минимальном объеме, в то время как внезапное расширение — в максимальном объеме или совсем не производит. С другой стороны, медленное сжатие приводит к явлению в максимальном объеме [53*], в то время как резкое сжатие — в минимальном объеме [54*] или совсем не производит [55*].

Затем было определено количественно влияние отношения смешиваемых газовых объемов на объем, занимаемый в момент взрыва. Я пользовался для введения газа в определенном количестве пипеткой (рис. 16), которая, будучи заполнена ртутью, присоединяется посредством *E* к газометру с кислородом [56*]. Затем открывают краны *F* и *H* для заполнения пипетки газом до небольшой отметки на трубке (неизображенной) возле *G*; краны закрывают и отделяют от газометра пипетку, содержащую теперь между *F* и *G* 0,5 см³ кислорода. Заполнив ртутью трубку *E* до *F*, ее вводят в прибор для взрыва *A* (см. рис. 14) посредством бокового отверстия, находящегося в нем; этот прибор заранее уже заполнен сиропообразным раствором хлористого кальция. Фосфористый водород вводится таким

[53*] В опыте № 9 сжатие происходило со скоростью 2 см³ в минуту.
[54*] В опыте № 11 — со скоростью 9 см³.
[55*] Опыт, повторенный много раз, при сжатии со скоростью 12 см³.
[56*] Соединительные трубки были заполнены ртутью во избежание присутствия воздуха.

⟨Таблица 13⟩

| Объем фосфористого водорода, ⟨см³⟩ | Объем в момент взрыва, ⟨см³⟩ | Объем фосфористого водорода, ⟨см³⟩ | Объем в момент взрыва, ⟨см³⟩ |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 5 | 2,5 | 5—9,8 |
| 1 | 3,3—11,7 | 3 | 9,5—14 |
| 1,5 | 4—8,5 | 3,5 | 6,2—14 |
| 2 | 4,3—7 | 6 | 9,6 |

же образом и расширение производится, как и раньше. Так я мог изучить смеси, содержащие 0,5 см³ кислорода и различные количества фосфористого водорода. Эти количества сопоставлены с объемом в момент взрыва в табл. 13.

Таким образом, при увеличении объема фосфористого водорода до 12 раз против его первоначального значения объем, занимаемый в момент взрыва первоначальными 0,5 см³ кислорода, изменяется только слегка.

Этот результат подтверждается возможностью произвести взрыв без увеличения объема, просто смешивая фосфористый водород с кислородом в отношении ⟨молекулярных⟩ объемов 0,5 : 8 [13]. Действительно, если ввести в сосуд со ртутью 130 см³ фосфористого водорода и 8 см³ кислорода, то по мере образования смеси за счет диффузии замечается появление «туманности», сопровождаемое взрывом. Этот взрыв произошел один раз через два часа, а другой раз только через 20 ч.

При замене кислорода воздухом явление происходит, если кислород имеет давление, указываемое приведенными опытами: взрыв происходил, например, через 30 ч при смешивании 15,5 см³ воздуха и 49 см³ фосфористого водорода [57*]. Только что описанное явление требует, собственно говоря, более глубокого изучения; однако мои наблюдения привели меня к следующим соображениям.

Столкновение молекулы фосфористого водорода с молекулой кислорода должно, если оно не производит химического превращения, по крайней мере подвергнуть его ⟨фосфористый водород⟩ благодаря действию химического сродства некоторым изменениям; ⟨при этом должны меняться⟩ или скорости атомных движений, или расстояния ⟨между⟩ атомами. После столкновения молекула фосфористого водорода будет стремиться принять свое нормальное состояние, что независимо от характера произведенного изменения должно привести к периодическому движению атомов в ней. Если установилось такое периодическое движение, то второе столкновение с кислородом усилит или уменьшит эффект первого в зависимости от величины протекшего промежутка времени. Таким образом, определенный промежуток времени между двумя последовательными столкновениями с кислородом, соответствующий определенному давлению последнего, может благоприятствовать превращению.

---

[57*] См. также: *Rose H.*— Poggendorf's Ann., 1832, Bd. 24, S. 158.

С одной стороны, мы стоим перед необходимостью, вытекающей из механических представлений и настолько простой, что время от времени она должна проявляться и в химических превращениях, а с другой — мы присутствуем при явлении, которое чрезвычайно похоже на это проявление. Поэтому я хочу сделать еще один шаг. Если истолкование, которое я предлагаю, правильно, то мы имеем дело с явлением интерференции. Поскольку явления этого рода служили при изучении света для определения продолжительности колебаний эфира, они могли бы служить при изучении действия кислорода на фосфористый водород для определения продолжительности атомных колебаний, о которых я уже говорил. Вычисление, основанное на этом предположении, дает для упомянутых выше колебаний продолжительность, равную приблизительно 0,000000002 с.

Если действительно в наблюдениях Лабиллардьера дело заключается в интерференции, то аналогичное явление должно часто встречаться при многомолекулярных превращениях в газах. Такого рода обстоятельство, по-видимому, имеет место при окислении паров фосфора; в этом случае то же определенное давление кислорода благоприятствует химическому превращению; превышение определенного предела давления лишает кислород его способности к окислению [58*]; многие исследователи [59*] нашли давление, ниже которого происходит то же явление. Добавим еще, что Жубер [60*] наблюдал совершенно аналогичные явления при окислении серы и мышьяка: «в обоих случаях давление кислорода должно заключаться между двумя определенными пределами».

## Глава третья

## Исключение возмущающих действий

**1. Способ борьбы с возмущающими действиями. Форма и размеры приборов. Употребление растворителя. Покрытие стенок.** Описанные выше исследования имели целью не только выяснить возмущающие действия. Они были проведены, чтобы исключить такие действия.

Я рассмотрю сначала средства, которые следует применять для борьбы с возмущающими действиями, затем будет описано воздействие каждого из возмущающих действий ⟨на нормальное превращение⟩.

Возмущающие действия:

1) влияние объема, занимаемого превращающимися веществами,
2) влияние изменения среды в течение реакции,
3) влияние стенок,
4) влияние изменения стенок в течение реакции,
5) влияние движений атомов.

Способы исключения возмущающих действий:

1) форма и размеры приборов,
2) употребление растворителя,
3) покрытие стенок.

---

58* *Müller.*— Ber. Dtsch. chem. Ges., 1870, Jg. 3, S. 86 u. a.
59* *Gunning.*— J. prakt. Chem., 1839, Bd. 16, S. 319 u. a.
60* C. r. Acad. Sci., 1874, t. 78, p. 1855.

1. *Форма и размеры приборов.* Совершенно очевидно, что все действия, которые зависят от стенок, ослабляются при уменьшении внутренней поверхности прибора и при увеличении внутреннего пространства. Таким образом, влияние стенок, так же как и влияние, которое, в свою очередь, часто оказывает на эти стенки превращение, может быть ограничено употреблением баллонов большого диаметра.

2. *Употребление растворителя.* Одним из основных условий нормального хода химического превращения является распределение вещества, которое превращается в большом избытке другого вещества, не участвующего в реакции. Я назову подобное вещество «растворителем», хотя оно само должно быть газообразным для газового превращения.

Такой растворитель может оказать самые разнообразные влияния. При его использовании сначала производят разбавление, которое часто является необходимым для исключения влияния объема, занимаемого превращающимися веществами. Разбавление также уменьшает изменение, которое испытывает в его отсутствие среда при накоплении продуктов превращения. Более того, специальные опыты показали мне, что три других указанных выше возмущающих действия в значительной мере сокращаются, если совсем не исключаются, при употреблении растворителя. Так как в газах эти возмущающие действия лучше всего выражены, то влияние растворителя для исключения возмущающих действий было исследовано именно в них.

Чтобы доказать, что влияние стенок уменьшается в присутствии постороннего газа, я воспользовался прибором, изображенным на рис. 12, который позволил мне определить отношение скоростей превращения циановой кислоты в обоих отделениях ($A$ и $B$) сначала при наличии одной только кислоты, а затем при наличии кислоты с избытком сухого воздуха:

а. Циановая кислота одна:

Первоначальное давление 209,9 ($A$), 210,3 ($B$).

Давление через 19 ч 190 ($A$), 198 ($B$).

Отношение скоростей в $A$ и $B$ 1,6 : 1.

б. Та же кислота после прибавления сухого воздуха:

Первоначальное давление 677,2 ($A$ и $B$).

Давление через 41 ч 661,5 ($A$), 662,9 ($B$).

Отношение скоростей в $A$ и $B$ 1,1 : 1.

Мы видим, что скорости стремятся стать равными; это значит, что влияние стенок, которое вызывало неравенство этих скоростей, уменьшается от добавления воздуха.

Чтобы доказать затем, что влияние изменения характера стенок уменьшается от присутствия растворяющего газа, была произведена целая серия аналогичных опытов на приборе, изображенном на рис. 3. Отношение скоростей превращения циановой кислоты в ⟨отделениях⟩ $A$ и $B$ определялось ⟨вначале только⟩ для циановой кислоты, затем ⟨для кислоты⟩ в присутствии избытка сухого воздуха (⟨при этом⟩ стенки отделения $B$ заранее были покрыты слоем циамелида) ⟨и, наконец, вновь лишь для циановой кислоты⟩.

а. Циановая кислота:
Первоначальное давление 89,8 (*A* и *B*).
Давление через 3 дня 88 (*A*), 85,3 (*B*).
Отношение скоростей в *A* и *B* 1 : 2,5.
б. Та же кислота после добавления сухого воздуха:
Первоначальное давление 542,3 (*A* и *B*).
Давление через 15 дней 532,4 (*A*), 529,3 (*B*).
Отношение скоростей в *A* и *B* 1 : 1,3.
в. Циановая кислота:
Первоначальное давление 77,4 (*A*), 79,4 (*B*).
Давление через 3 дня 74,5 (*A*), 71,6 (*B*).
Отношение скоростей в *A* и *B* 1 : 2,7.

Здесь мы также видим стремление скоростей стать равными; это значит, что влияние осадка циамелида, ускоряющего превращение, уменьшается с добавлением воздуха. Причина действия этого постороннего газа заключается в образовании защитного слоя из его молекул на стенках ⟨сосуда⟩. Действительно, на превращение, ускоряющееся возле стенок, расходуется циановая кислота из находящейся у стенок смеси. Действие стенок сможет восстановиться только после того, как за счет диффузии циановая кислота вновь появится в этом слое.

Присутствие растворителя, наконец, уменьшает действие того, что я назвал атомным движением.

Это вытекает уже из соображений, которые я выдвинул относительно сущности рассматриваемого явления. Если периодичность атомного движения в фосфористом водороде действительно играет предсказанную роль, то все, что вредит этой периодичности, будет препятствовать химическому действию, являющемуся следствием этой периодичности. Теперь ясно, что все колебания, которые производят в фосфористом водороде молекулы постороннего газа при столкновении или при ударе, относятся к этой категории [61*].

Даже если бы эти соображения не были признаны всеми, то пришлось бы все же признать, что опыт действительно подтверждает уменьшение возмущающего действия в присутствии растворителя. Чтобы показать это, я привел посредством прибавления углекислоты смесь фосфористого водорода и кислорода к удобному для взрыва объему. При этом условии по истечении нескольких часов я не мог обнаружить никакого следа окисления. Прибавляя затем кусочек едкого кали и закрывая трубку с целью сохранить объем постоянным, мы увидим, что вскоре произойдет взрыв [14].

3. Покрытие внутренних стенок прибора. Этот прием поразительным образом уменьшает в газах влияние осадка, образуемого опреде-

[61*] Мне кажется, что в силу этого действия посторонние вещества имеют сходное влияние при окислении фосфора, иначе говоря, в химических явлениях, связанных с интерференцией. Я предполагаю на основании некоторых опытов, что процесс окисления фосфористого водорода обладает той же чувствительностью в этом отношении.

ленными превращениями. Именно благодаря применению этого способа мне удалось обнаружить поразительную величину возмущающего влияния, о котором идет речь, в одной из таких реакций.

Я пользовался для этого исследования прибором, изображенным на рис. 3. Внутренние стенки одного из отделений, например $A$, были покрыты тонким слоем машинного масла [15] для изучения влияния этого покрытия на скорость образования карбаминовокислого аммония и триоксиметилена.

Все манипуляции остаются те же, что и раньше, я ограничусь поэтому только указанием на то, что под влиянием покрытия скорости превращения дают колоссальную разницу в обоих отделениях. Скорость образования карбаминовокислого аммония и триоксиметилена была большей в отделении $B$ (не покрытом), чем в $A$. Отношение скоростей было соответственно 6 : 1 и 16 : 1. Эта разница указывает на то, что смазывание стенок уменьшило ускоряющее влияние, производимое осадком карбаминовокислого аммония и триоксиметилена. Причиной этого действия является, вероятно, заполнение пор отлагающегося слоя.

Отметим, наконец, что выбор жидкости, которой покрывают стенки, должен быть произведен с особой тщательностью. Эта жидкость должна быть сиропообразной, малолетучей и плохо растворяющей превращающиеся газы.

Ознакомившись со средствами борьбы с возмущающими действиями, мы должны поставить вопрос, можно ли с их помощью сделать нормальным ход превращения в различных могущих представиться случаях. Ответим на это, что в таком отношении необходимо различать превращения жидкостей и превращения газов. Действительно, в жидком состоянии употребление растворителя в большом избытке обеспечивает уменьшение возмущающих действий, каково бы ни было их происхождение. В газах, наоборот, применение газообразного же растворителя не может иметь место в той же степени, потому что величина объема, с которым тогда приходится работать, представляет большие затруднения. Несмотря на это, как мы увидим впоследствии, я смог во многих случаях получить нормальный ход превращения.

С наибольшими затруднениями приходится встречаться в тех случаях, когда превращение газообразного вещества сопровождается образованием на стенках осадка, ускоряющего реакцию. Мы увидим в следующей главе, до какой степени я мог устранять это затруднение в газах; я ограничусь здесь только указанием того, насколько это затруднение является серьезным даже для жидкостей (хотя они дают, как указано выше, более благоприятные условия, чем газы). То, что дело обстоит именно таким образом, показывают следующие опыты.

Изучая действие фелинговой жидкости на инвертированный сахар, Урех обнаружил [62*], что скорость превращения странным образом увеличивается по мере увеличения внутренней поверхности применявшихся сосудов. Он заметил также, против всяких ожиданий, что скорость пре-

[62*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1882, Jg. 15, S. 2687.

вращения возрастала в первом периоде реакции, достигая некоторого максимального значения; одним словом, он наблюдал, но в меньшей степени, все неправильности, с которыми мне самому пришлось столкнуться при полимеризации газообразной циановой кислоты. Я не сомневаюсь ни одной минуты, что Урех имел дело с аналогичным влиянием осадка закиси меди.

Приведенные опыты заключают в себе предупреждение для тех, кто занимается превращением в газах; если образуется осадок твердого вещества, ускоряющий превращение, то затруднения, которых следует ожидать, будут таковы, что даже в жидкостях, где условия благоприятны, они представляют собой серьезное препятствие.

**2. Первый период химического превращения. Начальное ускорение.** Первый период химического превращения представляет собой особый интерес для динамических исследований. Действительно, мы часто встречаемся с чрезвычайно любопытным явлением: скорость реакции увеличивается в этом периоде, достигая некоторого максимального значения. Это явление было названо различными исследователями «химической индукцией», или «первоначальным ускорением». Подобное ускорение, поражающее с первого же взгляда, является абсолютно несовместимым с установленными до сих пор понятиями и требует с нашей стороны экспериментальных исследований. Эти исследования показали нам, что явление ускорения обязано своим происхождением описанным возмущающим действиям. Мы увидим, какое значение приобретает появление первоначального ускорения в динамических исследованиях.

Чтобы обосновать мое мнение, я приведу сперва *основные исследования, которые установили существование ускорения превращения в самом начале его развития.*

1. Бунзен и Роско, которые ввели термин «химическая индукция», исследовали указанное ускорение, подвергая действию света смесь хлора и водорода. В одном из опытов количество, образовавшееся на восьмой минуте, в десять раз превзошло количество, образовавшееся в первую минуту [63*]. Они нашли также это ускорение при действии брома на виннокаменную кислоту без участия света. Они высказывались по поводу этого явления следующим образом [64*]: «По-видимому, появление такого максимума не стоит в связи с особенностями действий света, но связано с природой химического сродства».

2. Байер [65*] в течение своей работы в лаборатории Бунзена снова встретился с индукцией при действии брома на молочный сахар в присутствии бромистоводородной кислоты.

3. С другой стороны, Райт, Люфф и Ренни, изучая скорость восстановления некоторых металлических окисей водородом и окисью углерода, вновь столкнулись с тем же явлением и связали его с изложенными на-

---

[63*] Poggendorf's Ann., 1857, Bd. 100, S. 488.
[64*] Ibid., S. 513.
[65*] Ann. Chem. und Pharm., 1871, Bd. 103, S. 178.

блюдениями в следующих выражениях [66*]: «Во всех случаях превращение почти неощутимо в течение определенного интервала времени, по истечении которого оно ускоряется до максимального значения, после чего начинается уменьшение скорости... очевидно, здесь мы встречаемся с явлением химической индукции, изученным Бунзеном и Роско».

4. Термин «первоначальное ускорение» был введен Бертло и Пеаном де Сен-Жилем [67*], которые столкнулись с тем же явлением при этерификации и которые рассматривали его как явление специфического характера: «Для того чтобы понять первоначальное ускорение, необходимо допустить наличие некоторой инерции, некоторого сопротивления, которое нужно преодолеть и которое замедляет соединение в первые моменты».

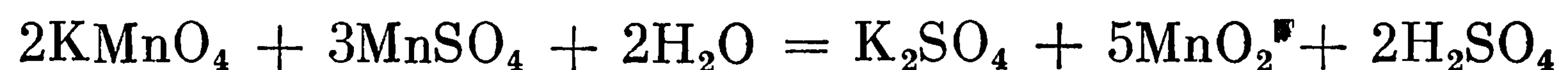
5. Меншуткин [68*] недавно добавил аналогичные наблюдения над образованием ацетанилида: «...здесь наблюдается именно то явление, которое аналогично ускорению при этерификации, наблюдавшемуся Бертло и Пеаном де Сен-Жилем».

Впоследствии ему представился второй случай для наблюдения ускорения при превращении третичного амилацетата [69*].

Указанные примеры приводят нас к тому, чтобы видеть в явлении ускорения характерную черту химического превращения. Однако *наряду с этим мнением было высказано другое, стремящееся свести наблюдения указанного рода к действию возмущающих влияний.*

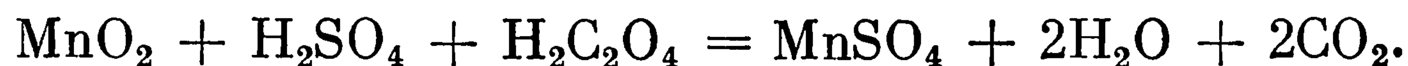
Бунзен и Роско нашли уже удовлетворительное объяснение наблюдаемому ускорению в особом действии света на смесь хлора и водорода: свет действует сперва на поверхностные слои, лишь постепенно проникая в более глубокие; поэтому в тонких сосудах, где свет действует сразу на всю массу, первоначальное ускорение исчезает. Однако после работ с виннокаменной кислотой, где аналогичное явление имеет место в темноте, Бунзен и Роско высказали свое мнение, приведенное выше.

Гаркур и Эссон [70*] придерживаются другого мнения на этот предмет; по крайней мере, наблюдая начальное ускорение при действии перманганата на щавелевую кислоту в присутствии серной кислоты и сульфата марганца, они ищут причину ускорения во вторичных действиях и находят ее в последовательном действии двух следующих превращений:



$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2H_2O = K_2SO_4 + 5MnO_2 + 2H_2SO_4$$

и



$$MnO_2 + H_2SO_4 + H_2C_2O_4 = MnSO_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Второе превращение, в котором имеет место ускорение, приводит к наблюдаемому результату. В этом нет ничего удивительного, так как

66* J. Chem. Soc., 1879, vol. 35, p. 495.
67* Ann. chim. et phys. Sér. 3, 1862, t. 66, p. 26.
68* Ber. Dtsch. chem. Ges., 1882, Jg. 15, S. 1616.
69* Ibid., S. 2512.
70* Philos. Trans., 1866, vol. 156, p. 201.

первое превращение образует перекись марганца, необходимую для второго превращения.

Науман [71*], по-видимому, стоит на той же точке зрения; по крайней мере, обнаружив первоначальное ускорение при превращении углекислоты и аммиака в карбаминовокислый аммоний, он поспешил приписать его ускоряющему действию образующегося карбаминовокислого аммония.

Наконец, Урех [72*], столкнувшись с первоначальным ускорением во время изучения действия брома на кислоты жирного ряда, делает следующее замечание: «Эти результаты были бы непонятны с теоретической точки зрения, если бы действие брома заключалось в простом замещении; такое предположение привело бы к существованию максимума скорости в начале превращения».

При таком положении вопроса я пытался совершенно особым образом определить подлинный характер первоначального ускорения в каждом случае, когда мне приходилось встретиться с ним по ходу моих опытов. Я всегда находил, что это было вторичное явление, и так как предшествующие наблюдения показали не только возможность существования возмущающих действий, но даже необходимость их учета, то убеждение мое свелось к тому, что начальное ускорение не связано, по существу, с характером химического превращения.

Работы по этому вопросу касаются: 1) аллотропического превращения серы, 2) образования воды, 3) полимеризации циановой кислоты, 4) окисления фосфористого водорода.

1. Начальное ускорение при превращении серы. Явления, сопровождающие превращение ромбической серы в моноклинную, были исследованы в моей лаборатории Райхером [73*]. Для этого измерялось расширение, сопровождающее указанное превращение. Прибор, употреблявшийся в этом случае, представлял собой термометр большого размера (рис. 17), содержащий в отделении *A* ромбическую серу, погруженную в серную кислоту (1,77), которая поднималась в трубку *B* с нанесенными на ней делениями; прибор нагревался в кипящей воде, и через некоторое время после того, как происходило расширение, вызванное нагревом, второе расширение обнаруживало исследуемое превращение.

Приводим относительную величину через каждые 5 мин: 1, 2, 4, 5, 8, 11, 13, 15, 18, 17, 17, 16, 14, 12, 9, 7, 5, 4, 3, 2, 1.

Скорость превращения возрастает с самого начала, достигая максимума в тот момент, когда около половины всей серы переходит в моноклинную [74*]. Таким образом, выяснилось, что в этом случае причиной ускорения было хорошо известное ускоряющее действие, которое оказывает на превращение присутствие моноклинной серы.

---

[71*] Ann. Chem. und Pharm., 1871, Bd. 160, S. 21.
[72*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1880, Jg. 13, S. 539.
[73*] *Reicher L.* Th. De temperatuur..., blz. 45.
[74*] В этом отношении имеется любопытный параллелизм с превращением третичного амилацетата, исследованным Меншуткиным. См.: Ber. Dtsch. chem. Ges., 1882, Jg. 15, S. 2512.

2. Начальное ускорение при образовании воды. Изучая со специальной целью ход превращения гремучей смеси при 440° в присутствии азота, я вводил в отделение $K$ прибора, изображенного на рис. 10, 13,8 см³ электролитического водорода и 32,7 см³ очищенного воздуха; эта газообразная смесь отделялась столбиком ртути *1* от столбика воздуха $L$, длина которого ($L_n$), измеренная изложенным выше образом, указывала давление изучаемого газа. Относительное количество неизменной гремучей смеси вычислялось посредством следующей формулы:

$$\frac{L_1}{L_n}\left(1+\frac{79}{63}\right)-\frac{79}{63},$$

⟨где⟩ $L_1$ — первоначальная длина столбика воздуха.

Полученные результаты воспроизведены в табл. ⟨14⟩.

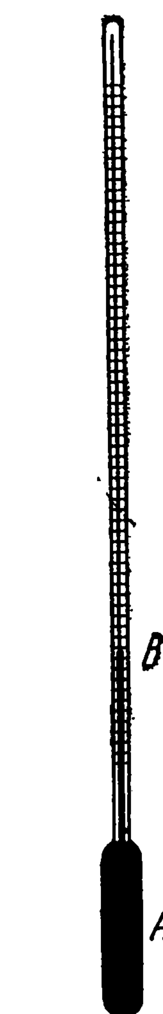


Рис. 17

Первоначальное ускорение ⟨здесь⟩ ясно выражено; но и в этом случае я удостоверился в том, что это явление вторичного характера. Действительно, опыты, описанные ⟨в гл. второй части второй⟩, показывают, что указанное ускорение исчезает в отсутствие азота. Мы знаем, кроме того, что в присутствии азота при взрыве гремучей смеси образуются азотистые соединения; очевидно, в них и заключается причина начального ускорения в описанном опыте.

3. Начальное ускорение при полимеризации циановой кислоты. Превращение циановой кислоты в циамелид также дает начальное ускорение. Это видно из результатов опытов, приведенных ⟨в гл. второй части второй⟩, а также из опытов, результаты которых помещены в табл. ⟨15⟩.

Причина ускоряющего влияния в этом случае также могла быть выяснена. Действительно, как это было доказано ранее, образующийся циамелид сильно благоприятствует превращению циановой кислоты. Кроме

⟨Таблица 14⟩

| Время, ч | Неизменившаяся гремучая смесь | Уменьшение количества гремучей смеси за час | Время, ч | Неизменившаяся гремучая смесь | Уменьшение количества гремучей смеси за час |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1 | | 55 | 0,525 | 0,010 |
| 6 | 1 | 0 | 69 | 0,399 | 0,009 |
| 13 | 0,956 | 0,006 | 83 | 0,317 | 0,006 |
| 20 | 0,899 | 0,008 | 111 | 0,173 | 0,005 |
| 27 | 0,826 | 0,010 | 139 | 0,102 | 0,003 |
| 34 | 0,749 | 0,011 | 181 | 0,060 | 0,001 |
| 41 | 0,669 | 0,011 | | | |

⟨Таблица 15⟩

| Время, ч | Давление, мм | Уменьшение давления за 1 ч |
|---|---|---|
| 0 | 201,6 | 0,31 |
| 48 | 186,7 | 0,52 |
| 73 | 173,7 | 0,42 |
| 96 | 164 | |

⟨Таблица 16⟩

| Время, ч | Давление, мм | Уменьшение давления за 1 ч |
|---|---|---|
| 0 | 282,9 | 1,44 |
| 8 | 271,4 | 1,55 |
| 25 | 245 | 1,07 |
| 48 | 220,4 | |

⟨Таблица 17⟩

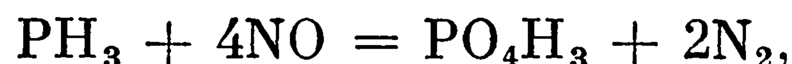
| Время, ч | Давление и уменьшение давления | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Отделение *A* | | Отделение *B* | |
| 0 | 108,8 | 0,14 | 110,6 | 0,044 |
| 25 | 105,3 | 0,136 | 109,5 | 0,094 |
| 48,5 | 102,1 | 0,104 | 107,3 | 0,076 |
| 120,5 | 94,6 | | 101,8 | |

того, следующий опыт покажет, что ускорение настолько зависит от изменения стенок, что его можно вызвать в каждой фазе превращения и что оно таким образом не связано только с начальным периодом.

В этом опыте я пользовался прибором, изображенным на рис. 3, наполняя циановой кислотой только отделение *B* и оставляя другое отделение заполненным ртутью. Давление кислоты измерялось время от времени при постоянном объеме ⟨см. табл. 16⟩.

Мы видим, что первоначальное ускорение имело место. Поднимая затем прибор, мы распределяем остаток циановой кислоты между двумя отделениями *A* и *B*; разделяя оба отделения опусканием прибора, можно увидеть, что ускорение снова имеет место, однако только в том отделении, стенки которого не были покрыты циамелидом. Во втором отделении ускорение не наблюдается ⟨см. табл. 17⟩.

4. Начальное ускорение при действии окиси азота на фосфористый водород. Изучая указанное превращение, которое совершается по следующему уравнению:



$$PH_3 + 4NO = PO_4H_3 + 2N_2,$$

мой брат наблюдал одно из наиболее поразительных явлений ускорения. Он смешивал указанные вещества примерно в равных объемах в пробирке, опрокинутой в кювету с чистой водой, и первое время не видел никаких проявлений химического действия, если газы хорошо очищены. Только спустя один или несколько часов внезапно образующийся в газовой смеси густой дым и уменьшение объема, совершающееся в несколько минут, указывают на превращение, выраженное приведенным выше уравнением.

Здесь также ускорение оказывается вторичным явлением; действительно, мой брат заметил, что введение малейших следов атмосферного воздуха в газовую смесь определяло собой ее превращение, сопровождаемое теми же явлениями, которые совершались самопроизвольно. Это привело его к предположению, что воздух, растворяясь в чистой воде кюветы, проникал через некоторое время в пробирку, содержащую смесь окиси азота и фосфористого водорода. Опыт подтвердил это предположение. Действительно, если устранить проникновение воздуха через воду, то газовая смесь сохраняется без заметных изменений.

Вследствие этих соображений и на основании результатов опытов я считаю, что это явление, названное химической индукцией или начальным ускорением, имеет вторичное происхождение. Отныне этому явлению в динамических исследованиях придается особое внимание. Оно является точным указанием на упущение каких-либо необходимых мер предосторожности.

## ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### I. Определение числа молекул, участвующих в химическом превращении. Метод постоянного объема (разложение мышьяковистого водорода и фосфористого водорода)

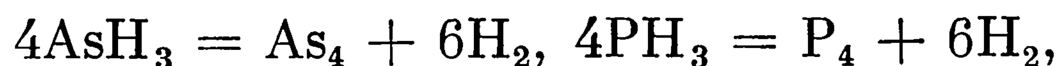
Различие, которое выявляется в ходе химических превращений, по мере изменения числа участвующих в них молекул дает разрешение довольно интересной проблемы. В первых главах ход превращений выводился из числа участвующих в них молекул. Здесь я, наоборот, предполагаю получить это число, исходя из наблюдаемого хода реакции.

Принцип, на котором основывается разрешение этого вопроса, несложен. Действительно, ход превращения должен отвечать уравнению — $-dC/dt = kC^n$, в котором $n$ выражает число молекул; нужно определить эту величину экспериментальным путем.

Этот принцип может применяться различным образом. Я начну с метода, основанного на изучении хода превращения при постоянном объеме.

Мы имеем дело в этом случае с интегралом предыдущей формулы: $\ln(1/C)$ или $\langle\ln\rangle(1/C^{n-1}) = kt +$ постоянная — и нужно определить, какому из этих уравнений соответствует явление.

Сделанные с этой целью исследования относятся к разложению мышьяковистого водорода и фосфористого водорода. Дело заключается, следовательно, в том, чтобы выяснить экспериментальным путем, отвечают ли эти разложения следующим уравнениям, обычно приписываемым им:



$$4AsH_3 = As_4 + 6H_2,\ 4PH_3 = P_4 + 6H_2,$$

иначе говоря, нужно выяснить, действительно ли четыре молекулы мышья-

⟨Таблица 18⟩

| Время ($t$), ч | Давление ($P$), мм | $\frac{1}{t}\ln\frac{P_1}{3P_1-2P_n}$ | $\frac{1}{t}\left\{\left(\frac{P_1}{3P_1-2P_n}\right)^3-1\right\}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 784,84 | — | — |
| 3 | 878,5 | 0,03948 | 0,422 |
| 4 | 904,05 | 0,03931 | 0,491 |
| 5 | 928,02 | 0,03943 | 0,581 |
| 6 | 949,28 | 0,03931 | 0,683 |
| 7 | 969,08 | 0,03933 | 0,814 |
| 8 | 987,19 | 0,03935 | 0,975 |

ковистого или фосфористого водорода дают при взаимодействии одну молекулу мышьяка или фосфора и шесть молекул водорода.

Эти обе работы были сделаны посредством измерения давления определенного количества мышьяковистого или фосфористого водорода при постоянном объеме в различных фазах их превращения. В обоих случаях мы имеем

$$C_n = C_1\,(3 - 2P_n/P_1),$$

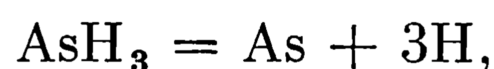
⟨где⟩ $C_1$ и $P_1$ — начальные давление и концентрация, $C_n$ и $P_n$ — их значения после частичного превращения.

В обоих случаях для измерения применялся один и тот же прибор; он изображен на рис. 11 и употребляется описанным там же образом. Единственная разница, имевшаяся в опытах с мышьяковистым водородом и в опытах с фосфористым водородом, заключалась в употреблении в первом случае медной бани с кипящим дифениламином (310°), изображенной на рис. 11, и во втором — бани с кипящей серой (440°), рис. 9.

Я привожу в табл. ⟨18⟩ результаты, полученные с мышьяковистым водородом.

Из того, что значение $\frac{1}{t}\left\{\left(\frac{P_1}{3P_1-2P_n}\right)^3-1\right\}$ заметно изменяется от 0,422 до 0,975, мы видим, что ход превращения не отвечает четырехмолекулярному уравнению $1/C^3 = kt +$ постоянная и что рассмотренное превращение нисколько не соответствует приведенному выше уравнению $4AsH_3 = As_4 + 6H_2$. Наоборот, значения $\frac{1}{t}\ln\frac{P_1}{3P_1-2P_n}$ оказываются поразительно постоянными, так как они изменяются только от 0,03931 до 0,03948.

Я считаю поэтому возможным сделать заключение, что в данном случае совершается мономолекулярное превращение; это значит, что каждая молекула мышьяковистого водорода разлагается независимо от другой молекулы, согласно уравнению



$$AsH_3 = As + 3H,$$

и что молекулы мышьяка ($As_4$) и водорода ($H_2$) образуются только после столкновения.

⟨Таблица 19⟩

| Время ($t$), ч | Давление ($P$), мм | $\frac{1}{t} \ln \frac{P_1}{3P_1 - 2P_n}$ | $\frac{1}{t} \left\{ \left( \frac{P_1}{3P_1 - 2P_n} \right)^3 - 1 \right\}$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 758,01 | — | — |
| 4 | 769,34 | 0,00330 | 0,024 |
| 9 | 781,46 | 0,00308 | 0,024 |
| 14 | 795,57 | 0,00324 | 0,026 |
| 24 | 819,16 | 0,00318 | 0,029 |
| 35,9 | 843,71 | 0,00310 | 0,032 |
| 46,3 | 865,22 | 0,00312 | 0,037 |

С другой стороны, я собрал и поместил в табл. ⟨19⟩ результаты, полученные с фосфористым водородом.

Мы видим, что отсюда можно получить заключения, совершенно совпадающие с полученными в случае мышьяковистого водорода. Заметим еще, что полученный в результате реакции ⟨белый⟩ фосфор определялся по точке плавления (44°).

Аналогичные опыты с аммиаком показали, что при 440° через 10 ч разложение этого вещества еще было незаметно:

| | |
|---|---|
| Начальное давление | 825,16 мм |
| Конечное давление | 825,21 мм |

Я прибавлю еще, что при 440° через 100 ч соединение азота с водородом не могло быть обнаружено посредством прибора, изображенного на рис. 8 и 10.

## II. Определение числа молекул, участвующих в химическом превращении. Метод переменного объема. Действие брома на фумаровую кислоту. Полимеризация циановой кислоты. Тримолекулярное превращение

В то время как описанный метод определения числа участвующих в реакции молекул основывается на изучении хода превращения при постоянном объеме, метод, который сейчас будет развит, основывается на влиянии изменения объема на скорость превращения. Действительно, это влияние зависит от числа участвующих молекул, что видно из следующих уравнений:

$$-dC_{,}/dt = kC_{,}^{n} \quad \text{и} \quad -dC_{,,}/dt = kC_{,,}^{n},$$

следовательно:

$$\frac{dC_{,}}{dt} : \frac{dC_{,,}}{dt} = C_{,}^{n} : C_{,,}^{n}$$

и

$$n = \frac{\ln (dC_{,}/dt : dC_{,,}/dt)}{\ln (C_{,} : C_{,,})}.$$

Мы имеем здесь дело не просто с методом, аналогичным описанному в предыдущей главе, но с методом, превосходящим его по своей простоте и надежности получаемых результатов.

Действительно, метод предыдущей главы теряет все свое значение, если на ход превращения действует возмущающее влияние. Наоборот, именно описываемый здесь метод позволит освободиться от этих неприятных влияний. Это преимущество является результатом того, что значительное изменение объема повлечет за собой различные изменения в скоростях в зависимости от того, одна, две, три или несколько молекул будут принимать участие в превращении. При удваивании объема эта скорость в указанных случаях уменьшится примерно вдвое, вчетверо, в восемь раз и т. д. При наличии этих больших изменений возмущающие влияния делаются менее ощутимыми.

Метод переменного объема был применен к следующим двум случаям: 1) изучению действия брома на фумаровую кислоту, 2) изучению полимеризации циановой кислоты.

1. Действие брома на фумаровую кислоту. Прибавление брома к фумаровой кислоте в водном растворе с образованием дибромянтарной кислоты сопровождается в ходе превращения неправильностями, что делает неприменимым метод постоянного объема. Эти неправильности являются результатом разложения образовавшейся дибромянтарной кислоты с образованием броммалеиновой и виннокаменной кислот. Наоборот, применение метода переменного объема не замедлило дать удовлетворительные результаты.

Работая в моей лаборатории, Райхер пользовался прибором (рис. 18), преимущество которого состояло в том, что раствор брома и фумаровой кислоты, содержавшийся в $A$, не мог терять брома в результате испарения. Действительно, прибор целиком заполнен жидкостью, содержащей 2,3 г фумаровой кислоты и соответствующее количество брома на литр; жидкость выпускают через кран $C$, опуская цилиндр $B$ в $A$; затем с помощью маленькой бюретки $E$ определенный объем раствора вводят в иодистый калий. Таким образом титровали бром с помощью гипосульфита, необходимое количество которого пропорционально концентрации системы, которую нужно определить. Результат опытов следующий:

| Время ($t$), мин | Концентрация [75*] ($C$) | $dC_{,}/dt$ [76*] |
|---|---|---|
| 0 | 88,8 | 0,0106 |
| 95 | 7,87 | |

Тогда приступают к изменению объема, вводя для этого в прибор воду через кран; после смешения начинают вновь определение титров:

| Время ($t$), мин | Концентрация ($C_{,,}$) | $dC_{,,}/dt$ |
|---|---|---|
| 0 | 3,81 | 0,00227 |
| 132 | 3,51 | |

[75*] Значение $dC_{,}/dt$ было заменено при расчете отношением разностей (8,88—7,87)/95.

[76*] Так как выбор единиц не влияет на результат, то количество гипосульфита в 1 см$^3$ было принято равным концентрации; ⟨действительно, это количество⟩ пропорционально концентрации.

Вычисляя значение $n$ по уравнению

$$n = \ln \frac{(dC_{\prime}/dt : dC_{\prime\prime}/dt)}{\ln (C_{\prime} : C_{\prime\prime})},$$

находим его равным 1,87 [77*]. Если бы шла речь о превращении моно-, ди- или тримолекулярном без возмущающего влияния, то полученное значение было бы соответственно 1, 2 или 3; если же возмущающее влияние имеет место, то, как и следовало ожидать, вместо целых чисел получаются несколько иные значения.

Имея это в виду, мы можем считать, что результат 1,87 позволяет рассматривать исследованное превращение как бимолекулярное; этого можно было ожидать.

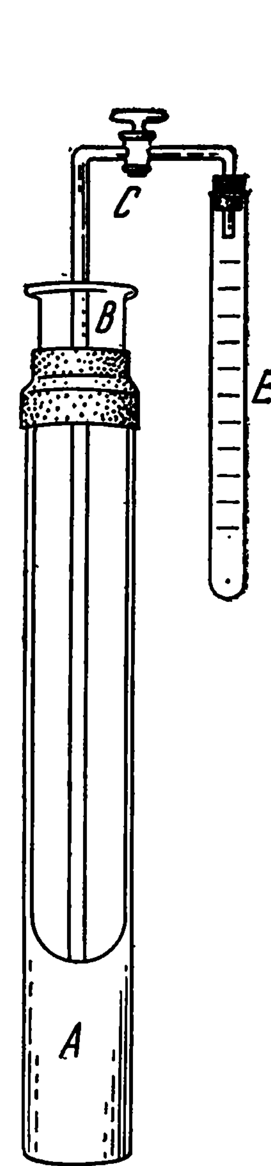


Рис. 18

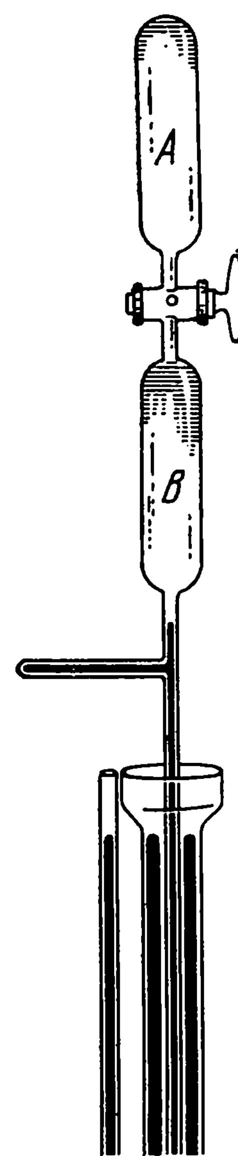


Рис. 19

2. Полимеризация циановой кислоты. Полимеризация циановой кислоты также дает в своем ходе неправильности, делающие неприменимым к ней метод постоянного объема. Эти неправильности являются следствием ускоряющего влияния образующегося циамелида. Следовательно, мы сталкиваемся при этом с наибольшими сложностями, которые только может представить изучение хода превращения; описанные выше исследования Уреха [78*] показали, что даже в жидкостях образование ускоряющего осадка создает большое затруднение; в газообразном же состоянии, к которому относятся нижеследующие опыты с циановой кислотой, этот недостаток создает еще большие трудности. Таким образом, выяснение вопроса о том, сколько молекул циановой кислоты при своем взаимодействии образуют циамелид, неоднократно занимало меня в течение нескольких лет, и более 500 опытов было поставлено для разрешения этого вопроса.

Метод переменного объема, преимущества которого были отмечены ранее, должен был здесь еще усовершенствован с учетом специального условия: скорость превращения сравнивалась здесь не только при совершенно различных концентрациях, но также в сосудах, состояние стенок которых было по мере возможности одинаковым. Выполненные при сохранении в большей или меньшей мере этого условия исследования могут быть разделены на три группы: 1) сравнение начальных скоростей в чистых сосудах; 2) сравнение скоростей в различных частях одного и того же прибора, стенки которого покрыты слоем образовавшегося циамелида; 3) сравнение скоростей в том же приборе, состояние стенок, как в предыдущем случае.

[77*] Для концентраций брали средние значения, например $C_{\prime}$ = (8,88—7,87)/2.
[78*] ⟨См. гл. 3 части второй⟩.

‹Таблица 20›

| Номер опыта | Время (t), ч | Концентрация [79*] C | $n=\frac{\ln(dC_{,}/dt\quad dC_{,,}/dt)}{\ln(C_{,}\quad C_{,,})}$ | Номер опыта | Время (t), ч | Концентрация [79*] C | $n=\frac{\ln(dC_{,}/dt\quad dC_{,,}/dt)}{\ln(C_{,}\quad C_{,,})}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 23<br>20 | I {188,84; 153,46<br>II {79,07; 76,04 | 2,9 | 4 | 23<br>47 | I {244,97; 220,37<br>II {111,03; 105,3 | 2,8 |
| 2 | 72<br>48 | I {126,44; 117,66<br>II {221,2; 189,15 | 3,3 | 5 | 24<br>73 | I {533,77; 514,23<br>II {261,31; 253,96 | 2,9 |
| 3 | 24<br>48<br>24 | Iа {356,72; 320,68<br>II {160,34; 152,33<br>Iб {304,66; 280,56 | 2,9 | 6 | 48<br>353 | I {568,7; 555,56<br>II {283,36; 271,47 | 3 |
| | | | | 7 | 17<br>23½ | I {271,43; 244,97<br>II {109,48; 107,28 | 3,2 |
| | | | | Средняя величина | | | 3 |

Я начну с обозрения результатов ‹табл. 20› [79*] и приведу затем описание приборов.

1. Сравнение начальных скоростей в чистых сосудах. Целью этих исследований было сравнение начальных скоростей в приборах одинаковой формы, но при различных концентрациях. Я пользовался в этих опытах прибором, изображенным на рис. 19. После погружения нижней части прибора в ртуть из отделений *A* и *B* откачивается воздух, после чего закрывают кран, который их разъединяет; это позволяет заполнить циановой кислотой только отделение *B* и определить в нем начальную скорость превращения (‹см.› табл. 20). Когда циановая кислота исчезнет по меньшей мере наполовину, открывается кран и содержимое *B* перемещается в *A* опусканием прибора в бюретку, тогда снова в этом состоянии пониженной концентраций производится определение начальной скорости (опыт 1.II). Результат — 2,9 [80*].

---

[79*] Выбор единиц не влияет на результат, поэтому вместо концентрации определяли давление циановой кислоты, приведенное к 0°. Это давление ‹на самом деле› пропорционально концентрации.

[80*] $C_{,}$ и $-dC_{,}/dt$ — средние значения первого (Iа) и третьего (Iб) наблюдений.

2. Сравнение скоростей в различных частях одного и того же прибора, стенки которого покрыты слоем образовавшегося циамелида. В первый раз я употреблял для этих опытов откаченный и заполненный циановой кислотой баллон (см. рис. 5), который служил для определения скорости превращения (опыт 2.I). После определения этой скорости баллон опускался в бюретку со ртутью так, чтобы ртуть, входя в прибор, удвоила концентрацию циановой кислоты; тогда снова определялась скорость превращения (опыт 2.II). Результат — 3,3.

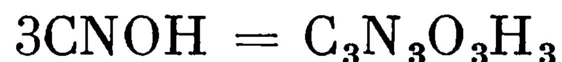
Во второй раз я воспользовался для той же цели прибором, изображенным на рис. 19, но без крана между отделениями *A* и *B*. Сперва циановая кислота находилась только в отделении *A*, а отделение *B* было заполнено ртутью; затем, поднимая прибор, мы распределяли кислоту поровну в *A* и *B*; наконец, снова воспроизводилось первоначальное состояние. В этих трех последовательных случаях определялась скорость превращения (опыты 3.Iа, б; 3.II). Результат — 2,9.

3. Сравнение скоростей в том же приборе; состояние стенок то же, что в предыдущем случае. Для этих опытов я пользовался прибором, изображенным на рис. 3. Откачав воздух в обоих отделениях, заполняют только одно из них, например *A*, циановой кислотой и определяют скорость превращения (опыт 4.I) ⟨см. табл. 20⟩; затем, поднимая прибор, переводят половину циановой кислоты из *A* в *B* и снова начинают определять скорость в отделении *A*, которое было заполнено сначала (опыт 4.II). Результат — 2,8.

Опыт был повторен: первый раз с прибавлением к циановой кислоте сухого воздуха для уменьшения влияния стенок (опыт 5); во второй раз, помимо принятия этой предосторожности, во время превращения циркуляций водопроводной воды вокруг отделения *A* поддерживалась постоянная температура (опыт 6). Результат — 2,9 и 3.

Описанный прибор может быть применен также для сравнения начальных скоростей в чистых сосудах при различных концентрациях; таким образом сравнивалась начальная скорость в *A* (опыт 7.I) и (после перемещения половины вещества) в *B* (опыт 7.II). Результат — 3,2.

Мне кажется весьма вероятным вследствие полученных результатов, что полимеризация циановой кислоты является тримолекулярной реакцией (среднее значение результатов равно 3) и соответствует таким образом уравнению



$$3CNOH = C_3N_3O_3H_3$$

и что, следовательно, величина молекулы циамелида, которая не была известна, соответствует указанной в приведенном выше уравнении. У меня исчезли бы все сомнения по этому поводу, если бы мои исследования влияния покрытия стенок не показали бы мне, как велико возмущающее действие слоя циамелида, который, образуясь при реакции, покрывает приборы.

## III. Исследование смесей (разложение дибром- и изодибромянтарных кислот)

Другое применение изучения хода превращения заключается в том, что наблюдение этого хода дает возможность установить, имеют ли дело с простым веществом или же со смесью изомеров.

Действительно, предположим, что происходит мономолекулярное превращение смеси изомеров. Ход превращения тогда не будет больше соответствовать указанному выше уравнению $-dC/dt = kC$, потому что в случае смеси два превращения совершаются одновременно, следуя уравнениям

$$-dC_{,}/dt = k_{,}C_{,} \text{ и } -dC_{,,}/dt = k_{,,}C_{,,}.$$

Если бы экспериментатор не знал, что имеет дело со смесью, то он рассматривал бы только изменения полной концентрации ($C = C_{,} + C_{,,}$) и нашел бы, что оправдывается не соотношение $-dC/dt = kC$, а следующее соотношение:

$$-dC/dt = k_{,}C_{,} + k_{,,}C_{,,}\ ^{81*}.$$

В связи с этими соображениями я изучил ход превращения трех веществ: 1) дибромянтарной кислоты, 2) изодибромянтарной кислоты, 3) смеси этих двух кислот.

В этом превращении изодибромянтарная кислота теряет, как и ее изомер, одну молекулу бромистоводородной кислоты. Изучение трех реакций велось объемным способом так, как это описано в первой главе, с тем лишь отличием, что исследовался водный раствор в запаянных трубках при 50°.

Табл. ⟨21⟩ содержит полученные результаты.

Достаточно бросить взгляд на значение $k$ в трех сериях опытов, чтобы обнаружить постоянство $k$ в случае несмешанных веществ, дибромянтарной кислоты или ее изомера, в то время как смесь этих двух кислот характеризуется резким уменьшением значений $k$.

## IV. Сравнение скоростей превращения. Изомерия фумаровой и малеиновой кислот

В этом четвертом приложении я касаюсь действительной цели моих исследований. Они были предприняты с целью выяснения точных и характерных величин, необходимых для сравнения химических свойств с формулой строения. Если со стороны химических свойств обратить внимание на скорость превращения, то можно считать, что прежде всего необходимо знать величину $k$ при вполне определенных условиях. Эту величину я буду в дальнейшем называть «константой скоростей» [16]. Первым делом, следовательно, речь идет об осуществлении нормального хода превращения, иначе говоря: «Всем сравнениям скоростей должно предшествовать осуществление нормального хода превращения».

[81*] Последнее уравнение справедливо только в тех случаях, когда $k_{,} = k_{,,}$, т. е. если оба изомера имеют одинаковую скорость превращения.

⟨Таблица 21⟩

| Время ($t$), мин | Титр ($T$) | Постоянная ($k$) |
|---|---|---|
| | 1. Дибромянтарная кислота | |
| | | $k = \frac{1}{t} \ln \frac{T_1}{3T_1 - 2T_n}$ |
| 0 | 10,095 ($T_1$) | — |
| 214 | 10,37 | 0,000114 |
| 380 | 10,57 | 0,000113 |
| | 2. Изодибромянтарная кислота[82*] | |
| | | $k = \frac{1}{t} \ln \frac{3T_1 - 2T_2}{3T_1 - 2T_n}$ |
| 0 | 9,94 ($T_2$) | — |
| 60 | 10,45 | 0,00081 |
| 150 | 11,11 | 0,00081 |
| 300 | 11,93 | 0,00077 |
| | 3. Смесь обеих кислот | |
| | | $k = \frac{1}{t} \ln \frac{T_1}{3T_1 - 2T_n}$ |
| 0 | 9,87 ($T_3$) | — |
| 60 | 10,31 | 0,00068 |
| 155 | 10,76 | 0,00056 |
| 300 | 11,23 | 0,00047 |

Если это условие не будет выполнено, то можно получить результаты, показывающие интересные соотношения, как это видно из работ Меншуткина над этерификацией, но точные и количественные соотношения остаются скрытыми от нас.

Это основное условие чрезвычайно препятствует получению результатов, но зато выполнение его не только увеличивает ценность полученных данных, но представляет еще и большое преимущество, осведомляя об экспериментальных ошибках, которые могли быть допущены, и обнаруживая, может быть, возмущающие действия, представляющие некоторый интерес.

Я не посвятил бы целой главы для приведения этих соображений, если бы не представился случай воспользоваться ими в вопросе об изомерии фумаровой (f) и малеиновой (m) кислот.

Я воспользовался этим случаем, чтобы внимательно рассмотреть различные свойства, которые, как мне казалось, надо иметь в виду при объяснении случая изомерии, который представляют оба эти вещества:

1. Большая легкость, с которой кислота m соединяется с бромом и бромистоводородной кислотой.

[82*] Надо было иметь в виду превращение, которое претерпевала изодибромянтарная кислота в водном растворе при нормальной температуре. Начальный титр жидкости в момент ее приготовления был $T_1 = 9{,}83$.

2. Большая скорость этерификации кислоты m [83*].

3. Способность кислоты m к образованию ангидрида.

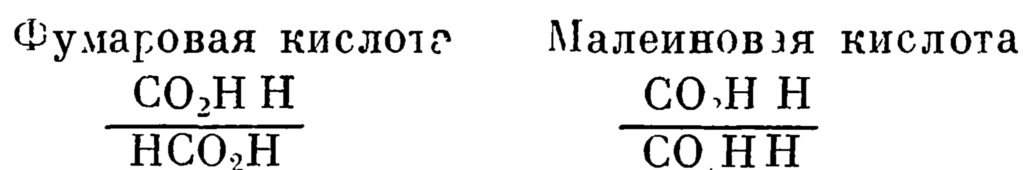
4. Соотношение, с одной стороны, между кислотой m и недеятельной виннокаменной кислотой и, с другой стороны, между кислотой f и рацемической кислотой. Эти превращения происходят при действии перманганата калия [84*]; второе превращение осуществлялось также посредством предварительного бромирования и последующего замещения гидроксила бромом [85*].

5. Бромирование, сопровождаемое отщеплением бромистоводородной кислоты, превращает кислоту f в кислоту бром-m, и кислоту m в кислоту бром-f [86*].

6. Ацетилендикарбоновая кислота ($CO_2H \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$) образует, присоединяя соляную кислоту, ту же самую кислоту ($C_4O_4H_3Cl$), которая получается при действии пятихлористого фосфора на виннокаменную кислоту [87*].

7. Молекулярная рефракция кислот f и m одинакова [88*].

Речь идет о доказательстве того, что формулы строения кислот f и m в том виде, который я предложил ранее [89*] и который был принят затем Ле Белем [90*], соответствуют описанным явлениям. Я дал эти формулы в том виде, в котором они приведены ниже в системе обозначений, опубликованной мной несколько лет назад [91*].




Склонность кислоты m к образованию ангидрида не нуждается в дополнительных предположениях, так как она привела меня к принятию [92*] для данной кислоты той из формул, в которой обе группы $CO_2H$ расположены наиболее близко друг к другу.

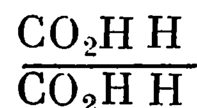
Соотношение между кислотами m и недеятельной виннокаменной кислотой, с одной стороны, и между кислотой f и рацемической — с другой, было мной предсказано еще до того, как оно было показано Кекуле [93*].

---

83* Ber. Dtsch. chem. Ges., 1881, Jg. 14, S. 2630.
84* Ibid., 1880, Jg. 13, S. 2150; 1881, Jg. 14, S. 713.
85* Ann. Chem. und Pharm., 1869, Bd. 149, S. 279.
86* Ibid., 1879, Bd. 195, S. 56.
87* Ber. Dtsch. chem. Ges., 1882, Jg. 15, S. 2694.
88* Ibid., 1883, Jg. 16, S. 3047.
89* Voorstel tot uitbreiding der structuur-formules in de ruimte, 1874, blz. 11.
90* J. Chem. Soc., 1880, vol. 37, p. 300.
91* *Van'tHoff J. H.* Die Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig: Vieweg, 1877, p. 40.
92* Maandbl. natuurwetenschappen, 1876, Bd. 6, blz. 45.
93* Ber. Dtsch. chem. Ges., 1880, Jg. 13, S. 2150; 1881, Jg. 14, S. 713.

Превращение кислоты f в кислоту бром-m и кислоты m в бром-f посредством бромирования и выделения бромистоводородной кислоты естественно вытекает из моих представлений [94 *].

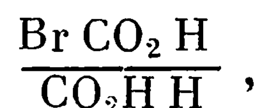
Малеиновая кислота



дает при бромировании недеятельную дибромянтарную кислоту



Эта кислота, теряя элементы бромистоводородной кислоты, дает

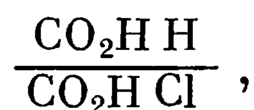


т. е. бромфумаровую кислоту.

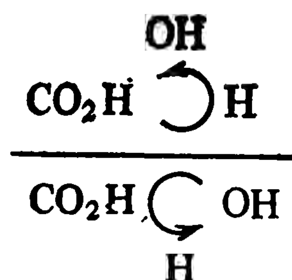
Для кислоты f процесс аналогичен предыдущему.

Образование такой же кислоты ($C_4O_4H_3Cl$) при прибавлении элементов хлористоводородной кислоты к ацетилендикарбоновой кислоте и при действии пятихлористого фосфора на обыкновенную виннокаменную кислоту [95*] также является необходимым следствием из моих представлений.

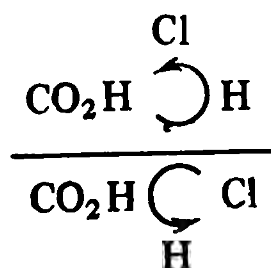
Согласно этим представлениям, в результате указанного прибавления получается



в то время как обыкновенная виннокаменная кислота

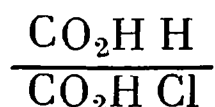


образует под действием $PCl_5$ сперва кислоту



[94*] Ann. Chem. und Pharm., 1879, Bd. 195, S. 56.
[95*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1882 Jg. 15, S. 2694.

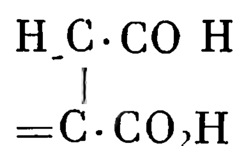
которая, теряя элементы хлористоводородной кислоты, превращается в



Молекулярная рефракция кислот f и m привела Канонникова[96*] к допущению в этих двух веществах существования двойной связи между двумя атомами углерода; Брюль[97*] пришел к тому же результату в аналогичном случае изомерии, который представляют собой мезаконовая и цитраконовая кислоты; он пишет по этому поводу: «Трудно принять решение относительно сущности изомерии этих веществ. Фиттиг, как известно, полагает, что цитраконовая и мезаконовая кислоты содержат в себе один ненасыщенный атом углерода. Идентичность молекулярной рефракции цитраконового и мезаконового эфиров говорит против этого мнения. В самом деле, если бы строение цитраконовой кислоты было таким, как его полагает Фиттиг, то следовало бы ожидать в соответствии с имеющимися экспериментальными данными, что столь различные по своей структуре вещества должны были бы обладать различной молекулярной рефракцией».

Единственное затруднение, которое встречают мои представления, заключается, следовательно, в двух указанных выше явлениях.

1. Большая скорость соединения брома и бромистоводородной кислоты с кислотой m соответствует, согласно Фиттигу[98*], ненасыщенному состоянию одного из атомов углерода в этой кислоте, как это указывает формула строения, выдвигаемая Фиттигом:



2. Большая скорость этерификации кислоты m соответствует, по Меншуткину, наличию группы $H_2C \cdot CO_2H$ в формуле строения кислоты, как того хочет Фиттиг.

Таким образом, именно в области скоростей превращения один только шаг, сделанный исходя из указанного положения, лишил приведенные наблюдения большей части их значения по крайней мере с экспериментальной точки зрения. Действительно, из дальнейшего вытекает, что способность малеиновой кислоты к химическому присоединению и к этерификации в большей мере связана с легкостью, с которой эта кислота растворяется в воде и образует ангидрид (рассмотрим это положение на конкретных примерах).

1. Сравнение скоростей соединения брома с фумаровой и малеиновой кислотами. Из наблюдений над смесью фумаровой и малеиновой кислот с бромом и небольшим количеством воды было видно, что указанные кислоты реагируют совершенно

96* Ibid., 1883, Jg. 16, S. 3047.
97* Ibid., 1881, Jg. 14, S. 2742.
98* Ibid., 1877, Jg. 10, S. 518.

⟨Таблица 22⟩

| Время, мин | Часть исчезнувшего брома | | Время, мин | Часть исчезнувшего брома | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Малеиновая кислота | Фумаровая кислота | | Малеиновая кислота | Фумаровая кислота |
| 0 | 0 | 0 | 280 | 0,49 | 0,23 |
| 90 | 0,25 | 0,11 | 450 | 0,59 | 0,29 |
| 160 | 0,39 | 0,17 | | | |

различным образом по отношению к брому. Присоединение совершается через очень короткий промежуток времени для кислоты m и длится неделями для кислоты f. Это различие должно обусловливаться, по крайней мере частично, присутствием воды, которая, легко растворяя малеиновую кислоту, необычайно благоприятствует действию ее на бром.

Для получения нормального хода превращения и, следовательно, сравнимых данных я работал с водными растворами обеих кислот при одинаковой концентрации. Я пользовался для этих опытов прибором, сходным с прибором, изображенном на рис. 18; он заполнялся сперва водным раствором кислоты m и бромом и затем раствором кислоты f и бромом в эквимолекулярных количествах. Время от времени количество исчезнувшего брома определялось титрованием, и таким образом были получены результаты, помещенные в табл. ⟨22⟩.

Мы видим, что различие опять подтверждается, но оно не особенно велико. Скорость соединения малеиновой кислоты превосходит немного более чем вдвое скорость соединения фумаровой кислоты.

Исходя из этих опытов, можно легко и быстро осуществить соединение кислоты с бромом. Для этого нужно только прибавить к брому концентрированный раствор этой кислоты (в эквивалентном количестве) в присутствии избытка едкого кали. Мы увидим тогда, что уже через 48 ч при прибавлении серной кислоты произойдет обильная кристаллизация чистой дибромянтарной кислоты.

2. Сравнение скоростей этерификации фумаровой и малеиновой кислот. Из работ Меншуткина известно, что скорость этерификации для кислоты m значительно больше, чем для ее изомера. Меншуткин нашел, что при смешивании с эквивалентным количеством спирта 51,45 и 34,69% этих двух кислот соответственно были этерифицированы через час при температуре 150°.

Совершенно очевидно, что в этом опыте не выполнены условия, необходимые для получения нормального хода превращения. Чтобы устранить этот недостаток, Шваб [99*] решил провести в моей лаборатории опыт, заключающийся в нагревании кислот до 100° при наличии большого избытка спирта. Он немедленно обнаружил одну особенность, которая отличает кислоту m от других кислот и делает в значительной мере обманчивым

[99*] *Schwab L. C.* Bijdrage tot..., blz. 39.

⟨Таблица 23⟩

| Время, ч | Неэтерифицированная часть (кислота) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Фумаровая | Уксусная | Бензойная | Малеиновая |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 8 | 0,97 | 0,98 | 0,99 | 0,55 |

сравнение скорости ее этерификации с аналогичным явлением в других кислотах. Вот некоторые из полученных результатов ⟨(табл. 23)⟩.

Мы видим, что в том случае, когда этерифицировано не более 3% других кислот, половина кислоты m исчезает. Нетрудно было показать, что при 100° кислота m превращалась в ее ангидрид, вследствие чего сравнивались уже не скорости этерификации кислот, а скорость, с которой кислота m превращалась в ангидрид и этерифицировалась под действием алкоголя, сравнивалась со скоростью этерификации других кислот.

Вслед за результатами Шваба Меншуткин опубликовал заметку [100*], в которой, признавая возможность образования ангидрида при 100°, он полагает все же, что она слишком слаба, чтобы оказать заметное влияние на скорость этерификации. Тогда Райхер [101*] занялся в моей лаборатории изучением образования ангидрида m при 100° с целью выяснения скорости, с которой оно происходит.

Для определения этой скорости Райхер разработал метод, основанный на измерении давления паров, выделяемых кислотой m в пустоте при 100°. Пары эти состоят из смеси ангидрида m, достаточно летучего при 100°, и воды, образующихся при разложении кислоты m. Это обстоятельство было подтверждено фактом образования ангидрида при охлаждении выделенных паров; вещество оседает в этом случае в виде капелек, которые показывают характерное явление переохлаждения; еще одним подтверждением правильности принятого состава паров была плотность выделенных паров, которая была равна 28,4 по отношению к водороду, в то время как смесь ангидрида и воды, полученных при разложении кислоты m, должна была бы дать 29.

По установлении этого 0,0689 г кислоты m были нагреты до 100° в откаченном баллоне емкостью 1421 см³ и для выяснения скорости образования ангидрида время от времени измерялось давление выделившихся паров ⟨(табл. 24)⟩.

Мы видим, что образование ангидрида в вакууме при 100° происходит с весьма значительной скоростью. Количество кислоты, этерифицированное за 8 ч при 100° в приведенных выше опытах Шваба, могло, согласно приведенным наблюдениям, полностью получаться за счет предварительно образовавшегося ангидрида. Таким образом, опыты по этерификации с

100* Rec. trav. chim., 1883, t. 2, p. 117.
101* Ibid, 1883, t. 2, p. 308.

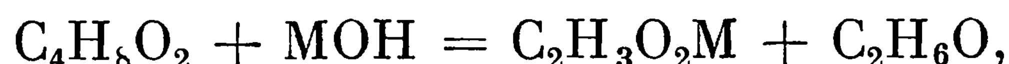
⟨Таблица 24⟩

| Время, ч | Количество образовавшегося ангидрида | Время, ч | Количество образовавшегося ангидрида | Время, ч | Количество образовавшегося ангидрида | Время, ч | Количество образовавшегося ангидрида |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 4 | 0,34 | 6,5 | 0,64 | 10,5 | 0,89 |
| 1 | 0,12 | 5 | 0,42 | 7,5 | 0,74 | 11,5 | 0,91 |
| 2 | 0,15 | 6 | 0,57 | 8,5 | 0,79 | | |
| 3 | 0,25 | | | 9,5 | 0,86 | | |

кислотой m даже при 100° не имеют никакого значения для выявления ее строения; при 150° (температура, при которой работал Меншуткин) условия еще менее благоприятны.

## V. Сравнение скоростей превращения. Омыление различными основаниями

Для того чтобы получить точные и сравнимые данные по омыляющей способности растворимых оснований, я определил совместно с Райхером для некоторых из этих случаев значение константы скорости. Мы изучали при этом при температуре 10° действие указанных веществ на этилацетат, которое выражается следующим уравнением:



$$C_4H_8O_2 + MOH = C_2H_3O_2M + C_2H_6O,$$

где M обозначает металл, содержащийся в применяемом основании.

Прибор, сходный с прибором, изображенным на рис. 18, содержал смесь необходимых веществ (основание в небольшом избытке), растворенных в воде. Концентрация не превышала той, которая была названа газообразной. Постоянная температура поддерживалась с помощью тока воды вокруг прибора и через известные интервалы (определяемые в секундах с помощью хронометра) определялся щелочной титр жидкости. Полученные данные позволяют вычислить константу скорости посредством следующего соотношения:

$$k = \frac{2{,}3025 \times 2326}{tT_\infty} \ln \frac{T_n (T_1 - T_\infty)}{T_1 (T_n - T_\infty)},$$

$T_1$, $T_n$ и $T_\infty$ — титры 100 см$^3$ жидкости в начале и в конце частичного превращения, а также в конце омыления; эти титры выражены в см$^3$ 1/23-, 26-нормальной жидкости; $t$ — время, выраженное в минутах.

Табл. ⟨25⟩ заключает в себе полученные результаты.

В скоростях омыления, производимого тремя основаниями, имеется, следовательно, очень небольшая разница [102*].

[102*] Для извести значение $k$ составило 2,329.

〈Таблица 25〉

| Номер опыта | Время ($t$), | Титр ($T$) | Константа скорости |
|---|---|---|---|
| А. Омыление едким натром | | | |
| 1 | 0 | 61,95 | |
| | 4,89 | 50,59 | 2,36 |
| | 10,37 | 42,4 | 2,38 |
| | 29,18 | 29,35 | 2,33 |
| | ∞ | 14,92 | |
| 2 | 0 | 64,85 | |
| | 4,21 | 51,18 | 2,39 |
| | 9,63 | 40,62 | 2,34 |
| | ∞ | 2,61 | |
| 3 | 0 | 64,21 | |
| | 3,08 | 5,65 | 2,32 |
| | 9,94 | 43,39 | 2,36 |
| | 30,07 | 28,1 | 2,37 |
| | ∞ | 13,17 | |
| Результат: $k = 2,356$ | | | |
| В. Омыление едким кали | | | |
| 1 | 0 | 59,64 | |
| | 3,45 | 51,46 | 2,25 |
| | 7,43 | 44,24 | 2,33 |
| | 21,98 | 30,77 | 2,29 |
| | ∞ | 10,98 | |
| В. Омыление едким кали | | | |
| 2 | 0 | 71,5 | |
| | 3,22 | 64,68 | 2,39 |
| | 9,94 | 55,54 | 2,38 |
| | 22,95 | 46,54 | 2,42 |
| | ∞ | 37,55 | |
| Результат: $k = 2,343$ | | | |
| С. Омыление едким барием | | | |
| 1 | 0 | 168,27 | |
| | 3,41 | 154,55 | 2,21 |
| | ∞ | 134,47 | |
| 2 | 0 | 73,72 | |
| | 3,63 | 63,89 | 2,25 |
| | 10,52 | 52,52 | 2,22 |
| | 29,89 | 39,1 | 2,14 |
| | ∞ | 27,69 | |
| 3 | 0 | 79,41 | |
| | 3,63 | 69,61 | 2,15 |
| | 10,19 | 58,52 | 2,14 |
| | 20,28 | 48,91 | 2,2 |
| | ∞ | 34,79 | |
| Результат: $k = 2,187$ | | | |

Примечание. Значение $k$ почти идентично полученному Вардером См. Ber. Dtsch chem Ges., 1881, Jg. 14, S. 1361.

# II. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

### Глава первая

### Разложение дибромянтарной кислоты. Действие хлорацетата натрия на едкий натр. Превращение хлоруксусной кислоты в водном растворе

Прежде всего для получения возможности сравнения скоростей должен быть осуществлен нормальный ход химического превращения; без этого нельзя было бы получить ясное представление о влиянии температуры на эту скорость. Вот почему я решил изучать проблему 〈влияния температуры〉, которая приводится в названии этой главы, только после того как было изучено нормальное превращение.

Я приведу сперва вкратце собранные в моей лаборатории экспериментальные данные, касающиеся изучения нормального хода превращения при различной температуре, для следующих реакций: 1) разложения дибромянтарной кислоты, 2) действия хлорацетата натрия на едкий натр, 3) превращения хлоруксусной кислоты в водном растворе.

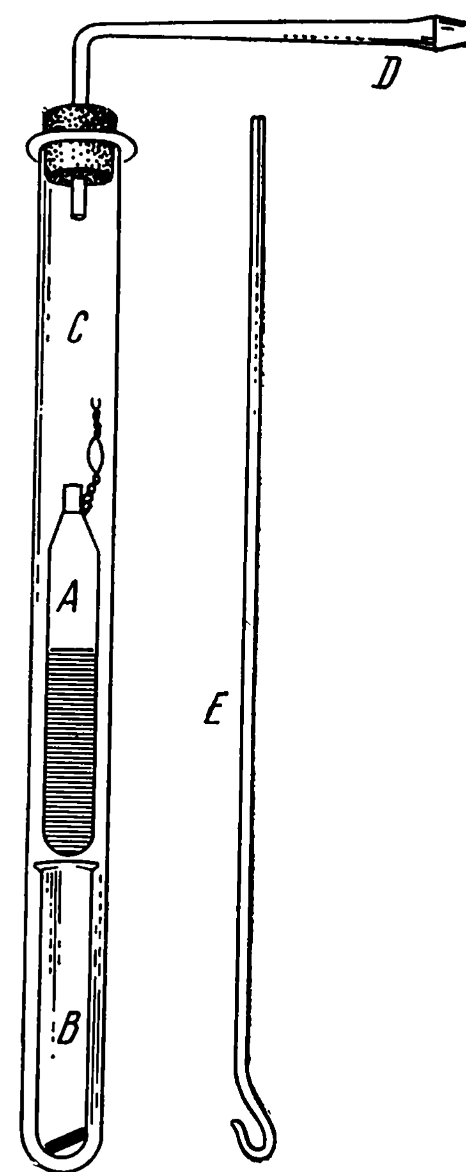
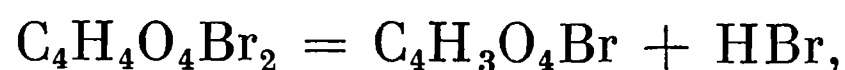


Рис. 20

1. Влияние температуры на скорость разложения дибромянтарной кислоты. Заметив, что превращение дибромянтарной кислоты в водном растворе при 100° только приближенно отвечает уравнению



$$C_4H_4O_4Br_2 = C_4H_3O_4Br + HBr,$$

я начну с определения величины вторичных реакций, протекающих при различных температурах. Для этой цели определялось увеличение кислотного титра раствора дибромянтарной кислоты после длительного прогрева при температурах 75, 100, 125 и 150°. Я пользовался, как обычно, запаянными трубками. Я прибавлю еще, что углекислый газ, образующийся при вторичном разложении дибромянтарной кислоты, удалялся до определения титра, для того чтобы получить бо́льшую точность. Для этого трубки $A$ (рис. 20), открытые после нагревания, вводились с помощью приспособления $E$ в особого рода эксикатор $C$, содержащий в $B$ кусочек едкого кали. После присоединения его к воздушному насосу посредством трубки $D$ производилось частичное разрежение, при котором трубки и оставлялись в течение 24 ч [103*].

Табл. 1 указывает увеличе́ние титра [104*] после повышения температуры через определенные промежутки времени, выраженные в часах.

Мы видим из этой таблицы, что при температурах ниже 100° повышение начального титра указывает на то, что превращение соответствует отщеп-

⟨Таблица 1⟩

| 75° | | 100° | | 125° | | 150° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25 ч | 0,507 | 3,3 ч | 0,501 | 0,5 ч | 0,464 | 0,1 ч | 0,396 |
| 35 ч | 0,519 [105*] | 4,3 ч | 0,504 | 0,8 ч | 0,462 | 0,2 ч | 0,356 |

[103*] Специальные опыты показали, что таким образом освобождаются от углекислоты без потери бромистоводородной кислоты.

[104*] Каждая цифра является средним значением двух наблюдений.

[105*] Значение ⟨этой величины⟩ несколько преувеличено ошибкой в определении титра.

⟨Таблица 2⟩

| Температура, °С | Значение $k$ | |
|---|---|---|
| | Опыт [10 *] | Вычисление [107*] |
| 101 | 0,0138 | 0,0138 |
| 89,4 | 0,00454 | 0,00458 |
| 80 | 0,002 | 0,00188 |
| 70,1 | 0,000734 | 0,000734 |
| 60,2 | 0,000284 | 0,000287 |
| 50 | 0,000108 | 0,000109 |
| 40 | 0,0000375 | 0,0000422 |
| ~15 | 0,0000042 | 0,0000039 |

⟨Таблица 3⟩

| Температура, °С | Значение $k$ | |
|---|---|---|
| | Опыт [108*] | Вычисление |
| 130 | 0,217 | 0,217 |
| 120 | 0,0857 | 0,0856 |
| 100 | 0,0305 | 0,0338 |
| 100 | 0,0128 | 0,0133 |
| 90 | 0,00499 | 0,0525 [17] |
| 80 | 0,00198 | 0,00207 |
| 70 | 0,000822 | 0,000818 |

⟨Таблица 4⟩

| Температура, °С | Значение $k$ | | Температура, °С | Значение $k$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Опыт [109*] | Вычисление | | Опыт [100*] | Вычисление |
| 130 | 0,00237 | 0,00237 | 100 | 0,000173 | 0,000167 |
| 120 | 0,00105 | 0,00102 | 90 | 0,0000603 | 0,0000627 |
| 110 | 0,000436 | 0,000424 | 80 | 0,0000222 | 0,0000222 |

лению бромистоводородной кислоты, но что выше 100° вторичные реакции приобретают решающее значение.

Я ограничусь поэтому указанием значений констант скорости $k$, полученных при температурах ниже 100° ⟨табл. 2⟩.

2. Влияние температуры на скорость реакции хлорацетата натрия с едким натром. Опыты, проведенные для определения значений $k$ в этой реакции при разных температурах, а также и опыты, изложенные в четвертой главе части первой, были произведены в моей лаборатории Швабом. Привожу результаты ⟨табл. 3⟩.

3. Влияние температуры на скорость превращения хлоруксусной кислоты в водном растворе. Эти опыты, как и предыдущие, были произведены Швабом; они дали следующие результаты ⟨табл. 4⟩.

---

106* Каждая цифра является средним значением результатов шести наблюдений.
107* Способ вычисления будет указан ниже.
108* Каждая цифра является средним значением результатов от трех до шести наблюдений.
109* Каждая цифра основывается на результатах шести наблюдений.

# ЧАСТЬ ВТОРАЯ

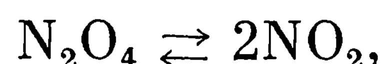
# СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРОЙ И КОНСТАНТОЙ СКОРОСТИ $k$

## Глава первая

## Соотношение, основанное на термодинамике. Сравнение вычисления с опытом. Заключения

В этой главе мы хотим объединить одной точкой зрения изложенные выше экспериментальные данные. Для этого необходимо предпослать некоторые соображения относительно химического равновесия, которые в дальнейшем будут разобраны более детально. Мы воспользуемся связью, которую равновесие устанавливает между изучением хода превращения и термодинамикой, чтобы получить при ее посредстве соотношение между температурой и значением константы скорости $k$.

Основываясь, например, на случае химического равновесия для азотноватого ангидрида, которое можно выразить следующим символом:



$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2,$$

я покажу, что мы имеем здесь дело с двумя противоположными превращениями, представляемыми двумя различными уравнениями:



$$N_2O_4 = 2NO_2 \quad \text{и} \quad 2NO_2 = N_2O_4.$$

Каждому из этих превращений соответствует для данной температуры определенное значение константы скорости $k_{,}$ для первого и $k_{,,}$ для второго. Согласно принципам термодинамики, эти две величины $k_{,}$ и $k_{,,}$ должны удовлетворять следующему соотношению:

$$d \ln k_{,}/dT - d \ln k_{,,}/dT = q/2T^2$$

и не только для специального случая, выбранного в качестве примера, но также и для всякого химического равновесия; где $T$ — абсолютная температура, $q$ — число калорий, выделившихся при превращении единицы (92 кг для данного примера) второй системы в первую при постоянном объеме.

Это уравнение не устанавливает искомого соотношения между температурой и значением $k$, но оно показывает, что это соотношение будет иметь следующий вид:

$$d \ln k/dT = A/T^2 + B\,[18].$$

Получив этот результат, вернемся к опытам.

1. Влияние температуры на скорость превращения дибромянтарной кислоты. Исходя из уравнения

$$d \ln k/dT = A/T^2 + B,$$

приходим к соотношению

$$\ln k = 0{,}0412t - 6{,}02219;$$

оно вытекает из предыдущего при следующей подстановке: $A = 0$; $B = 0{,}0412$; $T = t + 273$.

2. Влияние температуры на скорость действия хлорацетата натрия на едкий натр. Указанное выше уравнение приводит к соотношению

$$\ln k = 0{,}0404t - 5{,}91554,$$

которое получаем, подставляя $A = 0$; $B = 0{,}0404$; $T = t + 273$.

3. Влияние температуры на скорость превращения хлоруксусной кислоты в водном растворе. То же уравнение приводит к соотношению

$$\ln k = -A/T + 11{,}695; \quad \ln A = 3{,}76125,$$

если полагать $B = 0$.

Для сравнения результатов опыта и вычисления я отсылаю к табл. ⟨2—4⟩.

Мне кажется, что это сравнение показывает, что первое приближение осуществляется соотношением

$$d \ln k/dT = A/T^2 + B$$ [110*].

Несмотря на это, я буду менее настаивать на согласии экспериментальных результатов с вычислениями, чем на общем заключении, которое можно теперь сделать, а именно: «Влияние температуры на скорость превращения изменяется с рассматриваемой реакцией».

Это утверждение является естественным результатом приведенного выше уравнения

$$d \ln k_{,}/dT - d \ln k_{,,}/dT = q/2T^2.$$

Действительно, равенство соотношения между температурой и значением $k$ для различных реакций привело бы к

$$d \ln k_{,}/dT - d \ln k_{,,}/dT = 0$$ [111*].

Отсюда вытекает второе основное условие, которым нельзя пренебречь при сравнении скоростей различных реакций. После того как я решил показать, что в этих исследованиях прежде всего необходимо определить значение $k$, я могу прибавить теперь, что вообще сравнение значений $k$ для различных реакций дает результат, изменяющийся с температурой.

Это затруднение может быть устранено лишь определением для сравниваемых реакций не только значений $k$, но также значений $A$ и $B$ в уравнении

$$d \ln k/dT = A/T^2 + B.$$

---

[110*] Величины $A$ и $B$ могли бы быть функциями $T$; что касается $A$, то это вполне возможно, ибо $A$ зависит от теплоты превращения $q$, которая немного изменяется с температурой.

[111*] Мы увидим в дальнейшем, что это соотношение может удовлетворительно описывать экспериментальные данные только в исключительных случаях.

Сравнение этих величин может привести к самым точным результатам, и, согласно соотношению

$$d \ln k_{,}/dT - d \ln k_{,,}/dT = q/2T^2,$$

можно предвидеть уже, что для противоположных реакций, например



$$N_2O_4 = 2NO_2 \quad \text{и} \quad 2NO_2 = N_2O_4,$$

имеют место следующие соотношения:

1) величины $B$ будут равными в обеих этих реакциях;
2) значения $A$ будут отличаться на $q/4{,}6$.

## ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

## ТЕМПЕРАТУРА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Одно из заключений предыдущей главы заслуживает особого внимания, так как, по-видимому, находится в противоречии с явлением воспламенения.

Действительно, только что приведенные опыты над влиянием температуры на скорость превращения приводят к допущению непрерывности этого влияния, непрерывности, являющейся результатом как описанных опытов, так и теоретических соображений, которые я высказал. Однако явление воспламенения, внезапно происходящее при данной температуре, указывает, по-видимому, на то, что предполагаемая непрерывность допускает исключения; Мейер, например, высказывается по этому поводу следующим образом [112*]: «Точкой [19] реакции можно было бы вообще называть самую низкую температуру, при которой еще совершается определенное химическое превращение, температуру, которую обычно называют точкой воспламенения для горючих веществ».

Здесь имеется явное противоречие с представлениями, установленными относительно влияния температуры на скорость превращений; действительно, эти представления исключают всякие внезапные ускорения и требуют того, чтобы превращение, если оно совершается при данной температуре, происходило и при других температурах, хотя его скорость и изменяется. Более глубокое изучение этого предмета покажет нам, что явление воспламенения ни с какой стороны не обязывает к допущению существования температуры, при которой начиналось бы превращение. В таком случае это явление целиком войдет в систему развитых выше представлений.

Исходной точкой этой аргументации являются три условия, которые должны быть выполнены при каждом превращении, способном произвести воспламенение. Раньше, чем изложить эти условия, я отмечу, что под термином «воспламенение» я понимаю не только явление взрыва, но всякое полное превращение, которое совершается при местном повышении тем-

---

[112*] *Meyer L.* Dynamik der Atome, S. 417.

пературы до так называемой температуры воспламенения. В каждом явлении такого рода мы видим, что выполняются следующие условия.

1. Превращение, которое дает воспламенение, сопровождается выделением тепла.

2. Это превращение происходит уже более или менее медленно при температурах более низких, чем температура воспламенения.

3. Это превращение ускоряется при повышении температуры [20].

Необходимость первого условия достаточно убедительно доказывается общеизвестными явлениями, так что я ограничусь только приведением отдельных наблюдений, которые заставляют допускать второе положение; третья особенность, по-видимому, является общей для всех химических превращений, и потому нет надобности останавливаться на ней. Следующие наблюдения, как мне кажется, устанавливают, что при температуре ниже температуры воспламенения превращение уже происходит более или менее медленно.

Окисление фосфора, мышьяка, серы, водорода, иодистоводородной кислоты, окиси углерода, эфира и парафина было констатировано при температуре, значительно более низкой, чем та, при которой происходит воспламенение; то же самое происходит при превращении озона, хлористого азота, циановой кислоты, смеси хлора с водородом, смеси хлора с углеводородами и т. д. [113*] Эти превращения протекают более или менее медленно при температурах более низких, чем те, при которых происходит воспламенение или взрыв.

При выполнении этих трех условий сможет произойти явление, подобное воспламенению. Чтобы показать это, предположим, что в некоторой точке $O$ (рис. 21) в среде, не способной к химическому превращению, например в атмосферном воздухе, температура повышена от 0° до $T_1$. Когда источник теплоты будет удален, повышение температуры постепенно распространится, образуя таким образом нечто вроде тепловой волны. Эта волна будет распространяться с определенной скоростью, принимая при этом температуру, все более близкую к 0°. Графическое изображение соотношения между температурой и расстоянием от исходной точки $O$ представлено линией $T_1A_1$, причем температуры отложены по $OT$ и расстояния — по $OD$. Для краткости обозначим через $\Delta T$ понижение температуры в тепловой волне в первые моменты ее распространения.

Предположим теперь, что в рассматриваемой среде возможно химическое превращение и что оно удовлетворяет трем приведенным выше условиям; одним словом, заменим, например, атмосферный воздух гремучей смесью. Местное повышение температуры образует тогда описанную волну, с той только разницей, что при ее распространении температура будет уменьшаться менее быстро, особенно вначале, потому что превращение, вызванное повышением температуры, в свою очередь вызывает выделение

---

[113*] J. Chem. Soc., 1860, vol. 13, p. 1; C. r. Acad. Sci., 1874, t. 28, p. 1853; Ber. Dtsch. chem. Ges., 1892, Jg. 15, S. 2155; 1893, Jg. 16, S. 139, 478. Я сам наблюдал, быть может впервые, медленное окисление горячего парафина, сопровождаемое фосфоресценцией, настолько похожей на горение, что легко можно было бы ошибиться.

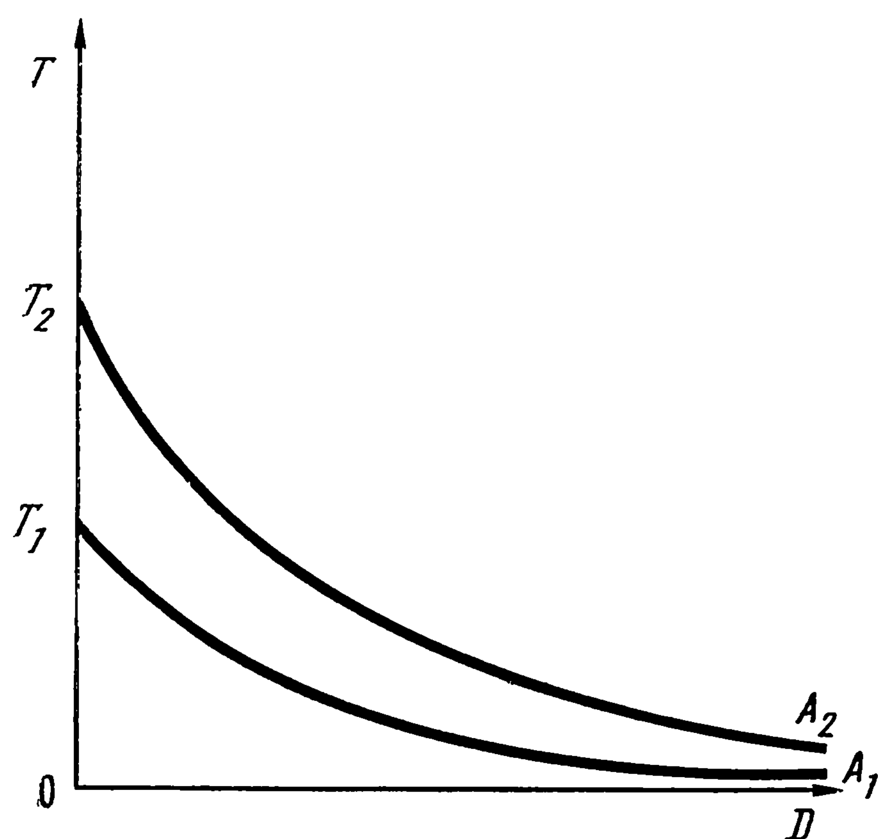



Рис. 21

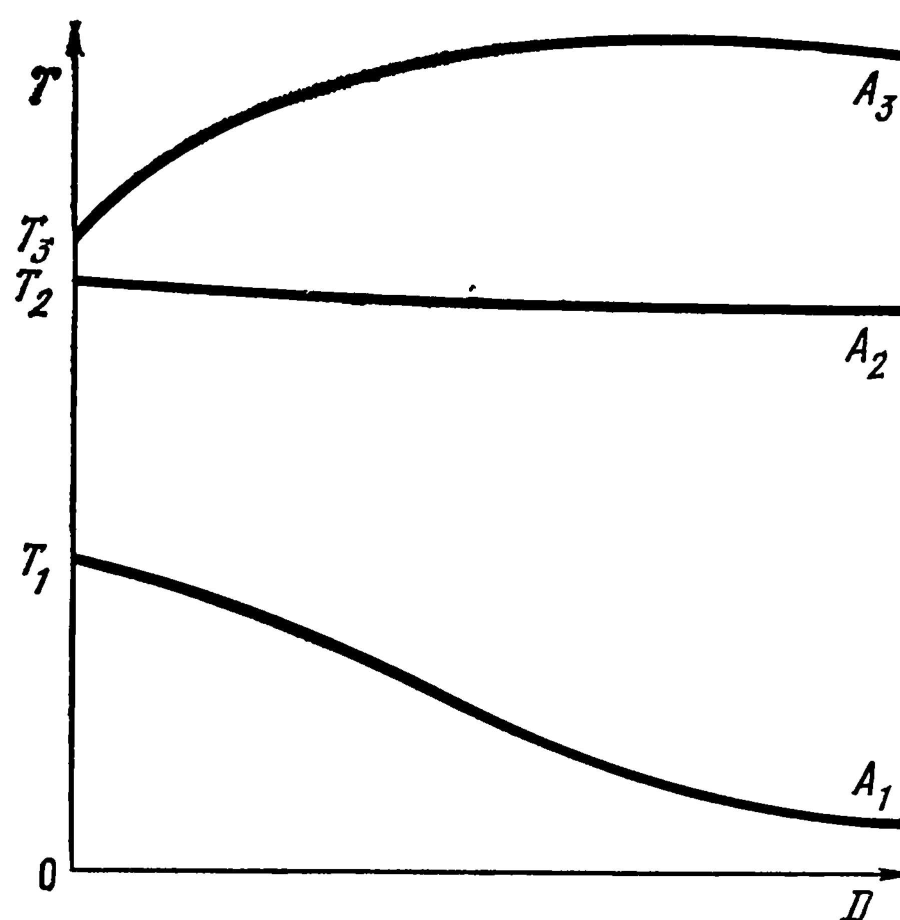



Рис. 22

теплоты. Значение $\Delta T$ окажется, таким образом, уменьшенным, и графическое изображение тепловой волны для этого случая будет представлено линией $T_1A_1$ на рис. 22.

Определим теперь влияние повышения начальной температуры в обоих случаях.

Что касается среды, не подверженной химическому превращению (атмосферный воздух), то дело обстоит просто; в тепловой волне понижение температуры ($\Delta T$) [21] будет более значительным (как это изображено линией $T_2A_2$ на рис. 21) вследствие большей разности температур между волной и средой, в которой она распространяется. Предположение о возможности химического превращения (гремучая смесь) вводит наряду с этим действием, увеличивающим $\Delta T$, другое действие, уменьшающее его; в самом деле, превращение, ускоренное более высокой температурой волны, дает в этом случае и большее количество тепла. Таким образом, если замедляющее действие будет преобладать, то значение $\Delta T$ будет уменьшаться по мере повышения начальной температуры.

Установив это, мы можем предвидеть, что имеется некоторая температура $T_2$, при которой величина $\Delta T$ сводится к нулю, иначе говоря, температура, при которой тепловая волна сохраняет свою температуру при распространении, как это изображено горизонтальной линией $T_2A_2$ на рис. 22. Совершенно так же еще более высокая начальная температура $T_3$ образует тепловую волну, температура которой, вместо того чтобы понижаться, будет повышаться до такого значения, при котором может произойти полное превращение. Такой процесс изображается линией $T_3A_3$ на рис. 22.

Очевидно, что волны с убывающей температурой производят лишь ничтожное превращение, в то время как волны с повышающейся температурой ведут к полному превращению. Вследствие этого температура $T_2$,

которая дает волну при постоянной температуре, как раз отвечает температуре воспламенения.

Нетрудно было бы выразить все изложенное выше математической формулой, но я предпочитаю выразить это таким образом: «Температура воспламенения есть такая температура, при которой начальная потеря тепла, обусловленная теплопроводностью и т. д., равна теплоте, которую за то же время образует превращение» [22].

Мне кажется, что вследствие этих соображений явление воспламенения полностью укладывается в принятые представления о влиянии температуры на скорость превращений.

## III. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### ЧАСТЬ ПЕРВАЯ
### ТРИ ФОРМЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

#### ⟨Глава первая⟩

**Гомогенное химическое равновесие.
Равновесие в случае этерификации.
Относительная жадность [23] азотной и хлористоводородной кислот.
Равновесие веществ с противоположной вращательной способностью.
Равновесие между окисями углерода, водой и водородом.
Равновесие азотноватого ангидрида.
Относительная жадность азотной и серной кислот**

Все, что касается химического равновесия, имеет очень большое значение для изучения химического превращения. Действительно, взаимная связь обоих явлений очевидна, если рассматривать вместе с Пфаундлером равновесие как результат двух противоположных превращений, протекающих с одинаковой скоростью. При исследованиях превращений могут, следовательно, быть использованы те большие преимущества, которые дает изучение равновесий.

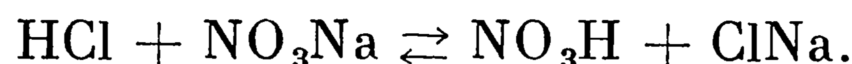
Одно из этих преимуществ уже было отмечено: оно заключается в возможности применения, согласно Горстману, принципов термодинамики к химическому равновесию; другое преимущество заключается в том, что встречающиеся в вопросах этого рода экспериментальные трудности значительно меньше, чем те, которыми сопровождается изучение превращений; благодаря этому наши сведения о химическом равновесии значительно более полноценны.

Поскольку следует различать три формы равновесия, а именно:

1) гомогенное равновесие,
2) гетерогенное равновесие,
3) равновесие конденсированных систем,

я выберу как исходную точку гомогенное равновесие, потому что оно непосредственно связано с изучаемыми превращениями. В этом случае рав-

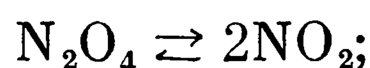
новесия вещества находятся в гомогенном состоянии и в случае газообразных веществ $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ и в случае растворенных веществ



$$HCl + NO_3Na \rightleftarrows NO_3H + ClNa.$$

Противоположные превращения, имеющие здесь место, подобны тем, которые нам уже известны по предшествующим исследованиям,— они также протекают в гомогенной среде.

Эта связь настолько глубока, что изучение только лишь скоростей противоположных превращений могло бы в случае гомогенности определить соотношение двух систем в состоянии равновесия. Обратимся к одному из приведенных выше примеров:



$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2;$$

если бы изучение скорости двух превращений



$$N_2O_4 = 2NO_2 \quad \text{и} \quad 2NO_2 = N_2O_4$$

позволило определить константы скорости для каждого из них (обозначим их $k_{,}$ и $k_{,,}$), равновесие определялось бы соотношением

$$k_{,}C_{,} = k_{,,}C_{,,}^2,$$

⟨где⟩ $C_{,}$ и $C_{,,}$ — (концентрации систем $N_2O_4$ и $2NO_2$), а именно 92 кг в 1 м$^3$ ⟨(см. вторую главу части первой)⟩.

Это соотношение следует из того, что в состоянии равновесия скорости противоположных реакций равны. Скорости же эти определяют известными уже нам уравнениями

$$-dC_{,}/dt = k_{,}C_{,} \quad \text{и} \quad dC_{,,}/dt = k_{,,}C_{,,}^2.$$

Если обобщить это условие, которое выполняется при гомогенном равновесии, то оно принимает форму

$$k_{,}C_{,}^{n_{,}} = k_{,,}C_{,,}^{n_{,,}},$$

причем предполагается, что противоположные превращения, осуществляющие равновесие, $n_{,}$- и $n_{,,}$-молекулярные.

Сходное соотношение было получено Гульдбергом и Вааге, Пфаундлером и Горстманом. Я привожу здесь это соотношение, чтобы отметить, что вследствие результатов, приведенных в части первой раздела I, применение его ограниченно. Действительно, уравнение $-dC/dt = kC^n$ удовлетворяется только в случае слабых концентраций, названных «газообразными», поэтому и вытекающие отсюда заключения будут оправдываться только при таких же обстоятельствах. В этих условиях опыт оправдывает применение рассматриваемого уравнения (Journal fur praktische Chemie, 1840, Bd. XIX, S. 69 u.a.).

Если, с одной стороны, изучение скоростей превращения может послужить вычислению конечного состояния химического равновесия, то это последнее, в свою очередь, дает указания относительно скоростей превращения.

Экспериментальное изучение равновесия, приводящего к концентрациям $C_{,}$ и $C_{,,}$ взаимно превращающихся систем, дает в результате отношение двух констант скоростей $k_{,}$ и $k_{,,}$, отношение, которое в дальнейшем будет называться константой равновесия $K$[24]; действительно, это отношение связано с концентрациями следующим уравнением:

$$C_{,,}^{n_{,,}}/C_{,}^{n_{,}} = k_{,}/k_{,,} = K.$$

Отсюда следует, что если бы, например, значение $k_{,}$ было определено изучением одного из противоположных превращений, то равновесие дало бы возможность узнать $k_{,,}$, константу скорости обратного превращения.

Выяснив, насколько изучаемые химические превращения связаны с равновесием, я перехожу к применению термодинамики к вопросам этого рода. Мне удалось выразить эту связь в следующей простой форме:

$$d \ln K/dT = q/2T^2$$ [114*],

уравнение, которое связывает изменение константы равновесия ($K$) вследствие изменения температуры ($T$ — абсолютная температура) с количеством тепла $q$, выделяющимся при превращении единицы второй системы в первую при постоянном объеме [115*].

Рамки, которыми я ограничил эту работу и которые придают ей характер очерка, не позволяют мне заняться термодинамическими деталями, необходимыми для доказательства приведенного уравнения; я ограничусь только численными примерами и экспериментальной проверкой уравнения.

Особо интересно применение указанного соотношения к случаям, когда $q = 0$, т. е. к равновесиям систем, взаимное превращение которых не связано с выделением тепла. Соотношение, о котором идет речь, имеет тогда вид

$$d \ln K/dT = 0,$$

что указывает на то, что $K$ не изменяется с температурой; следовательно, такое равновесие не будет смещаться ни повышением температуры, ни охлаждением при постоянном объеме. Отметим здесь любопытную взаим-

---

114* Мы пользовались этим уравнением для получения функции, связывающей константу скорости $k$ с температурой. Заменяя $K$ его выражением $k_{,}/k_{,,}$, получаем

$$d\ln k_{,}/dT - d\ln k_{,,}/dT = q/2T^2,$$

откуда заключаем, что искомая функция, вероятно, имеет следующий вид:

$$d\ln k/dT = A/T^2 + B.$$

115* Выражения «первая» и «вторая» не указывают на то, что одна из двух систем отличается от другой в равновесии; символы

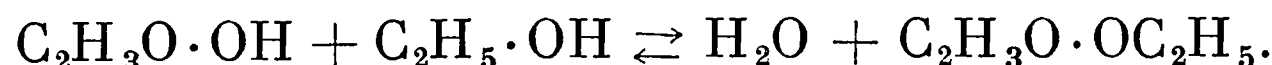

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2 \text{ и } 2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

могут быть выбраны произвольно; в дальнейшем система, помещенная налево, будет называться первой, константа ее скорости будет обозначаться $k_{,}$ и концентрация ее — $C_{,}$.

ную связь: если смещение равновесия не влияет на температуру, то изменение температуры не влияет на равновесие.

В качестве примеров такого рода равновесий, на которые не влияет изменение температуры, я приведу

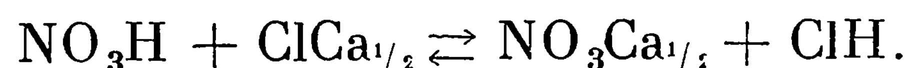
а. Равновесие этерификации:



$$C_2H_3O \cdot OH + C_2H_5 \cdot OH \rightleftarrows H_2O + C_2H_3O \cdot OC_2H_5.$$

Эти противоположные превращения сопровождаются, согласно термическим исследованиям, ничтожным выделением тепла [116*], и, в самом деле, видно, что температура не влияет на равновесие; при 10° предел достигается при этерификации 65,2%, при 220° этому пределу соответствует 66,5% [117*].

б. Равновесие азотной и хлористоводородной кислоты:

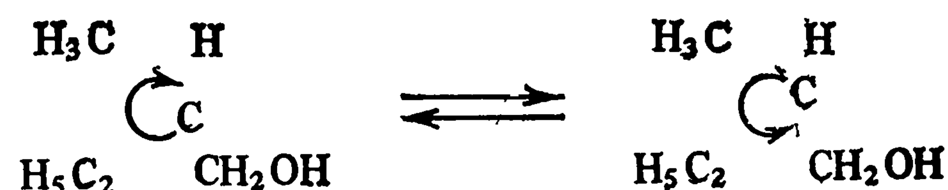


$$NO_3H + ClCa_{1/2} \rightleftarrows NO_3Ca_{1/2} + ClH.$$

Эти превращения сопровождаются ничтожным выделением тепла [118*]. Оствальд нашел, что отношение систем почти одинаково при 0 и при 100°, а именно — 0,963 и 0,99. То же самое имеет место для солей цинка и соды. [119*]

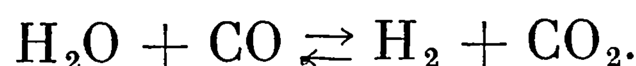
Отношение этих систем было названо Томсеном относительной жадностью хлористоводородной и азотной кислот. Я отмечу как общее заключение, что эта пропорциональность не изменяется с температурой, если при взаимном замещении кислот не выделяется тепла, т. е. если теплоты, выделяющиеся при нейтрализации каждой из этих кислот, одинаковы.

в. Равновесие изомерных веществ с противоположной вращательной способностью, как, например:




Так как эти превращения не сопровождаются выделением тепла, то обнаружено, что температура не влияет на эти равновесия и что смесь продолжает оставаться недеятельной при нагреве, если она была таковой на холоду.

г. Есть еще один любопытный случай, а именно равновесие, выраженное следующим символом:



$$H_2O + CO \rightleftarrows H_2 + CO_2.$$

---

116* J. Chem. Soc., 1877, vol. 30, p. 350.

117* *Berthelot M.* Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie. P.: Dunod, 1879, t. 2, p. 79.

118* Ibid., t. 1, p. 384.

119* J. prakt. Chem., 1841, Bd. 23, S. 534; 1839, Bd. 16, S. 419.

При не очень высоких температурах эти превращения сопровождаются тепловыми явлениями, но вследствие различия удельных теплоемкостей обеих систем выделение тепла уменьшается при повышении температуры, сводясь к нулю при 1700° [120*]. Горстман [121*] нашел действительно, что около 2250° это равновесие делается стационарным; разница температур 1700 и 2250° могла быть вызвана затруднениями с определением температуры в опытах Горстмана.

Изложенное выше было связано с одним частным случаем применения основного уравнения

$$d \ln K/dT = q/2T^2$$ [25].

Действительно, до сих пор рассматривались только те случаи, когда $q$, равное нулю, приводит к постоянству $K$; одним словом, речь шла о равновесии превращений, не сопровождаемых явлениями выделения теплоты, т. е. о равновесии, которое нечувствительно к изменениям температуры.

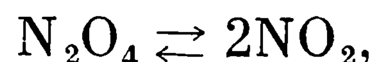
Теперь можно продвинуться дальше и рассмотреть случаи, где $q$ не равно нулю; тогда можно ожидать изменения $K$ при изменении температуры, и так как это изменение связано указанным уравнением с величиной $q$, то эта последняя может быть вычислена с помощью одних лишь наблюдений равновесия; она может быть таким образом сравнена с термическими данными, полученными непосредственно из изучения взаимных превращений, о которых идет речь.

Раньше чем коснуться этого пункта, я напомню, что здесь мы имеем дело не с проверкой экспериментальным путем точности приведенного выше уравнения; оно является непосредственным следствием принципов термодинамики [122*]. Мы, следовательно, имеем скорее дело с проверкой экспериментальных данных.

Следующие два случая заслуживают особого рассмотрения в этом отношении:

1. Равновесие в азотноватом ангидриде.
2. Относительная жадность азотной и серной кислот.

1. Равновесие в азотноватом ангидриде, выраженное символом



$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2,$$

представляет собой первый пример введения численных значений в приведенные выше уравнения. Я напишу их здесь, чтобы с помощью этого примера пояснить значения величин, входящих в уравнения

$$K = C_{''}^{n''}/C_{'}^{n'} \quad \text{и} \quad d \ln K/dT = q/2T^2,$$

---

[120*] C. r. Acad. Sci., 1882, t. 93, p. 1914.

[121*] Ueber Verbrennungserscheinungen bei Gasen.— Verhandlungen des Naturhist. Med. Vereins zu Heidelberg, 1877—1880, Bd. 1—3. См. также: J. Chem. Soc., 1882, vol. 41, p. 393.

[122*] Это заключение относится к идеальному газовому состоянию. Если разбавленный раствор идентичен идеальному газу, то исходя из изложенного можно сказать, что среда не смещает равновесия. См.: *Berthelot M.* Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie, t. 2, p. 77—79.

⟨где⟩ $C_,$ и $C_{,,}$ — концентрации первой и второй систем, представляющие соответственные количества $N_2O_4$ и $2NO_2$ в 1 м³, если принять в обоих случаях за единицу 92 кг; $n_,$ и $n_{,,}$ — числа молекул, составляющих первую и вторую системы, в данном примере соответственно 1 и 2; $q$ — количество калорий, которое выделяется, если единица (а именно 92 кг) втор.й системы превращается в первую при постоянном объеме.

Равновесие ⟨диссоциации⟩ в азотноватом ангидриде было изучено Девилем и Троостом[123*], и мы воспользуемся их наблюдениями для определения значени г $q$. Эти наблюдения дают плотность азотноватого ангидрида по отношению к воздуху ($D$) при амосферном давлении и при различных температурах.

Та часть ($x$), которая существует в виде $2NO_2$, определяется следующим соотношением:

$$x = 3{,}179/D - 1 \ (3{,}179 \text{ плотность } N_2O_4).$$

Интегрируя для вычисления $q$ уравнение

$$d \ln K/dT = q/2T^2,$$

получают

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

где $K_2$ и $K_1$ — константы равновесия при абсолютных температурах $T_2$ и $T_1$.

Вводя теперь соотношение $K = C_{,,}^2/C_,$, получают

$$K_2 : K_1 = \frac{x_2^2}{T_2(1 - x_2^2)} : \frac{x_1^2}{T_1(1 - x_1^2)},$$

где $x_2$ и $x_1$ — часть газа, существующая в виде $2NO_2$ при температурах $T_2$ и $T_1$.

Соотношение, дающее возможность вычислить $q$, принимает, таким образом, следующий вид:

$$\ln \frac{x_2^2}{T_2(1 - x_2^2)} - \ln \frac{x_1^2}{T_1(1 - x_1^2)} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Результат этого вычисления помещен в ⟨табл. 1⟩.

С другой стороны, значение $q$ может быть приближенно выведено из термических исследований Бертло и Ожье[124*], определяющих удельную теплоемкость азотноватого ангидрида при атмосферном давлении между 27 и 150°; 92 кг поглощают в этом интервале 12 620 калорий. Эта теплота, которую я обозначу $a + b + c$, расходуется на следующие три изменения:

1) повышение температуры от $t_1$ до $t_2$ при постоянном давлении. Количество тепла, расходуемое на это, обозначенное $a$, может быть вычислено с помощью удельной теплоемкости азотноватого ангидрида (16,86

---

123* C. r. Acad. Sci., 1867, t. 64, p. 237.

124* J. Chem. Soc., 1880, vol. 37, p. 435.

⟨Таблица 1⟩

| $T$ | $D$ | $x$ | $q$ |
|---|---|---|---|
| 273+26,7<br>273+111,3 | 2,65<br>1,65 | 0,1996<br>0,9267 | 12 900 |

⟨Таблица 2

| $t$ | $a+b+c$ | $a=16{,}86\,(t_2-t_1)$ | $x=3{,}179/D-1$ | $b=2T\,(x_2-x_1)$ | $q=c/(x_2-x_1)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 27<br>150 | 12 620 | 2074 | 0,2015<br>1 | 577 | 12 500 |

для 92 кг) при высоких температурах, когда разложение не играет заметной роли; следовательно:

$$a = 16{,}86\,(t_2 - t_1);$$

2) внешняя работа, обозначенная $b$, сопровождает превращение $N_2O_4$ в $2NO_2$ при постоянном давлении и сводится в калориях к $2T$ для 92 кг; следовательно,

$$b = 2T\,(x_2 - x_1),$$

где $x_2$ и $x_1$ — части газа, существующие в виде $2NO_2$ при температурах $t_2$ и $t_1$;

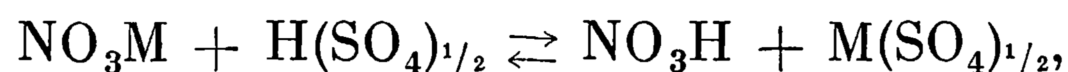
3) превращение $N_2O_4$ в $2NO_2$ при постоянном объеме. На это идет количество тепла ($c$), которое для 92 кг является величиной, обозначенной через $q$; следовательно,

$$c = q\,(x_2 - x_1)$$

Табл. ⟨2⟩ содержит результат вычисления.

Между величиной $q$, вычисленной из равновесия (12 900), и величиной, полученной из термических исследований (12 500), имеется вполне удовлетворительное согласие.

2. Относительная жадность азотной и серной кислот, которая может служить для аналогичного вычисления, является величиной, непосредственно связанной с равновесием, выражаемым следующим символом:



$$NO_3M + H(SO_4)_{1/2} \rightleftarrows NO_3H + M(SO_4)_{1/2},$$

в котором M обозначает какой-либо металл. Действительно, эта относительная жадность представляет собой отношение равновесных концентраций солей обеих кислот и выражается поэтому следующим образом:

$$A\frac{SO_4H_2}{NO_3H} = \frac{C_{\prime\prime}}{C_{\prime}},$$

если пользоваться легко понятным обозначением для указания жадности.

⟨Таблица 3⟩

| M | $A\ \frac{SO_4H_2}{NO_3H}$ | | $q$ |
|---|---|---|---|
| | $T_1 = 273$ | $T_2 = 273+100$ | |
| $Ca_{1/2}$ | 0,89 | 0,579 | —1750 |
| $Zn_{1/2}$ | 0,882 | 0,604 | —1540 |

⟨Таблица 4⟩

| $MOH \cdot Aq$ [25] | $+ NO_3H\ Aq$ | $+(SO_4)_{1/2}H \cdot Aq$ | $q$ |
|---|---|---|---|
| $M = Ca_{1/2}$ | 13 900 | 15 600 | —1700 |
| $M = Zn_{1/2}$ | 9 800 | 11 700 | —1900 |

Из последнего выражения получается следующее простое соотношение между константой равновесия и жадностью:

$$K = \frac{C_{''}^2}{C_{'}^2} = \left(A\ \frac{SO_4H_2}{NO_3H}\right)^2,$$

так что изучение жадности дает возможность получить константу равновесия $K$. Такого рода исследование было выполнено Оствальдом [125*], применившим полученные результаты для вычисления значения $q$ в указанном выше случае, значения, которое согласно предшествующему получается из проинтегрированного соотношения.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

последнее после соответствующих подстановок примет следующий вид:

$$\ln\left(A\ \frac{SO_4H_2}{NO_3H}\right)_{T_2} - \ln\left(A\ \frac{SO_4H_2}{NO_3H}\right)_{T_1} = \frac{q}{4}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Результат вычисления приведен в табл. ⟨3⟩.

Значение $q$, т. е. теплоты, выделяющейся при превращении



$$NO_3H + M(SO_4)_{1/2} = NO_3M + H(SO_4)_{1/2},$$

протекающем при постоянном объеме для количеств, соответствующих 63 кг азотной кислоты, может быть получено из термических наблюдений [126*]. Оно оказывается равным разности теплот, выделяющихся при нейтрализации рассматриваемых оснований азотной и серной кислотами ⟨табл. 4⟩.

На этот раз мы также видим вполне удовлетворительное согласие ⟨данных⟩.

Я хотел бы обобщить этот результат, так как он относится к понятию «жадности» кислоты, которая является величиной, представляющей чрезвычайно большой интерес для выяснения «силы» кислот, и я утверждаю, что относительная «жадность» одной кислоты по отношению к другой возрастает при охлаждении, если теплоты нейтрализации первой больше, чем второй [27].

---

125* J. prakt. Chem., 1841, Bd. 23, S. 534.

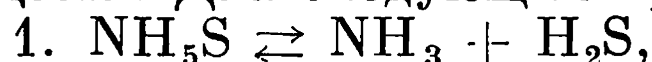
126* *Berthelot M.* Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie, t. 1, p. 384.

## ⟨Глава вторая⟩

## Гетерогенное химическое равновесие. Разложение сульфгидрата аммония

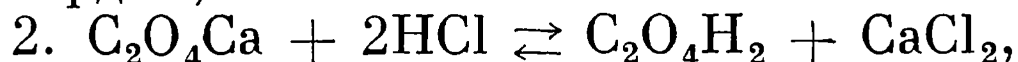
До сих пор мы рассматривали лишь такие случаи равновесия, в которых газовое или растворенное состояние противоположных систем обеспечивало гомогенность; теперь нужно будет рассмотреть более общий случай. Гомогенное равновесие окажется в этом отношении прекрасной исходной точкой, так как две другие формы равновесия получаются из него при частичной или полной конденсации.

Отметим сперва, что в колоссальном многообразии химических равновесий нужно различать только три специальных вида равновесия: 1) гомогенное равновесие, 2) гетерогенное равновесие, 3) равновесие конденсированных систем — и что второй вид равновесия, *гетерогенное равновесие*, характеризуется одновременным присутствием газообразных (или растворенных) и жидких или твердых (нерастворенных) веществ. Два следующих примера помогут нам разъяснить этот вопрос.



1. $NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S$,

аммиак и сернистый водород в газообразном состоянии, сульфгидрат — в твердом;



2. $C_2O_4Ca + 2HCl \rightleftarrows C_2O_4H_2 + CaCl_2$,

все вещества в растворенном состоянии, кроме оксалата кальция.

*Этот род равновесия может рассматриваться как специальный случай гомогенного равновесия*, поскольку он может получиться из последнего при уменьшении объема (устранение растворителя) до тех пор, пока не произойдет частичная конденсация (осаждение), когда для одного из веществ переступают через максимальную упругость (насыщение).

В данных примерах я предполагаю, что смесь $NH_5S(C_2O_4Ca)$ находится в очень небольшой части в газообразном (растворенном) состоянии и что равновесие имеет место, с одной стороны, между этой смесью и летучими (растворенными) продуктами ее разложения, с другой — между смесью и твердыми веществами. Поэтому $NH_5S(C_2O_4Ca)$ находится в газовой смеси (растворе) при ее максимальной упругости (насыщении) для соответствующей температуры.

Таким образом, в *случае гетерогенного равновесия физические равновесия начинают играть роль наряду с химическим равновесием*; первые устанавливаются между конденсированной (осажденной) и газообразной (растворенной) частями того же вещества. Необходимо, следовательно, принимать во внимание закон, который управляет этими физическими равновесиями, закон, требующий, чтобы концентрация газообразной (растворенной) части соответствовала максимальной упругости (насыщению) и зависела, следовательно, только от температуры, а не от объема, занимаемого системами.

Имея в виду это условие, я смог доказать, исходя исключительно из принципов термодинамики, что наши предыдущие уравнения

$$K = C_{''}^{n''}/C_{'}^{n'} \quad \text{и} \quad d \ln K/dT = q/2T^2$$

остаются применимыми с той только разницей, что $n_{''}$ и $n_{'}$ относятся только к тем веществам, которые частично не конденсированы (осаждены).

Мы приходим, следовательно, к заключению, что в гетерогенных случаях равновесие не будет смещаться при изменении температуры, если $q = 0$ и что будет возможно вычислить значение $q$, исходя из изучения равновесий, и сравнить его с тем значением, которое является результатом термических исследований.

Равновесие между сульфгидратом аммония и продуктами его разложения:



$$NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S.$$

Действительно, исследования этого равновесия, произведенные Изамбером[127*], позволяют вычислить значение с помощью интегральной формы основного уравнения:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Если учесть, что для указанного случая $n_1 = 0$ и $n_2 = 2$, то получается $K = C_{''}^2$.

Затем эта концентрация ($C_{''}$) связывается с максимальной упругостью ($p$) смеси сернистого водорода и аммиака (определяемой экспериментальным путем) посредством соотношения

$$(C_{''})_1 : (C_{''})_2 = \frac{p_1}{T_1} : \frac{p_2}{T_2},$$

<где> $(C_{''})_1$ и $(C_{''})_2$ — концентрации при абсолютных температурах $T_1$ и $T_2$, при которых давления соответственно равны $p_1$ и $p_2$.

Отсюда, исключая $K$, получаем соотношение, которое может быть использовано для вычисления:

$$\ln \frac{p_2}{T_2} - \ln \frac{p_1}{T_1} = \frac{q}{4}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

В табл. <5> приводится результат.

С другой стороны, значение $q$, т. е. теплоты, выделяющейся при превращении $NH_3 + H_2S = NH_5S$, если оно совершается при постоянном объеме для количества 51 кг, может быть получено из термических исследований[128*]. Различные исследователи находили, что превращение при постоянном давлении дает 22 620 или 22 990 кал. Чтобы вычислить $q$,

[127*] C. r. Acad. Sci., 1881, t. 92, p. 919.

[128*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1881, Jg. 14, S. 1243.

⟨Таблица 5⟩

| $T$ | $p$, мм | $q$ |
|---|---|---|
| 273+ 9,5<br>273+25,1 | 175<br>501 | 21 550 |

необходимо принимать в расчет внешнюю работу, сопровождающую превращение при постоянном давлении, и, следовательно, уменьшить указанное значение на 4 Т, т. е. 1160, откуда получаем для $q$ 21460 или 21 830 **кал.**

Таким образом, мы опять получаем вполне удовлетворительное согласие.

## ⟨Глава третья⟩

## Равновесие конденсированных систем. Равновесие в диморфных веществах. Точка перехода. Равновесие между циамелидом и циануровой кислотой. Закон несовместимых систем. Аллотропическое превращение серы

Так как до сих пор мы не рассматривали третьего вида равновесия, то я начну с описания явлений, которые, кстати сказать, здесь более просты, чем в предыдущих случаях. Я изложу с этой целью наблюдения Лемана[129*] над нитратом аммония, пользуясь терминологией автора:

«При затвердении расплавленного нитрата аммония образуются кристаллы правильной системы в форме скелетов. С помощью поляризованного света можно установить, что эти кристаллы абсолютно изотропны. Однако при медленном охлаждении, при приближении к 127° происходит внезапное изменение, в результате которого кристаллы становятся двоякопреломляющими. При дальнейшем охлаждении около 87° [28] образуются ромбические кристаллы в форме иголок, которые можно также получить длиной до 1 см из теплого спиртового раствора. Впрочем, эти иголки претерпевали превращение часто, находясь еще в растворе, и всегда по извлечении из него, образуя четвертую модификацию: известные уже ромбические кристаллы, получаемые из водных растворов при обычной температуре.

Если будем нагревать эту четвертую модификацию, то увидим, что она последовательно превращается во все другие описанные модификации. Одна из двух ромбических форм образуется около 36°, ромбоэдрическая форма — около 87° и, наконец, правильная форма — около 120°».

Итак, мы имеем здесь равновесие, которое не смещается постепенно при постепенном изменении температуры, как это происходило при гомогенном равновесии; наоборот, мы наблюдаем здесь смещение резкими скачками. Приведенные наблюдения дают три примера таких смещений,

[129*] *Lehmann O.*— Ztschr. Krystallogr., 1877, Bd. 1, S. 106.

происходящих соответственно около 36, 87 и 120°. Если взять для объяснения явления последний из трех примеров и применить к нему символическое изображение, которое применялось для изображения равновесия, то получится следующее сокращенное обозначение: $NH_4NO_3$ ромбоэдрический $\rightleftarrows$ $NO_3NH_4$ правильный.

Характерной особенностью здесь является наблюдаемое полное смещение — влево при охлаждении и вправо при нагревании — между температурами от 120 до 127°. Такую температуру мы будем называть в дальнейшем точкой перехода.

Бóльшая часть исследований, произведенных над точками перехода, относится к изменению кристаллического состояния полиморфных тел и входит, следовательно, в категорию, только что описанную по поводу нитрата аммония. Общность этих явлений просто удивительна [130*]. Я приведу в качестве примера взаимные превращения красной и желтой иодистой ртути, а также моноклинной и ромбической серы, обладающие теми же особенностями.

Наряду с этими наблюдениями, относящимися к диморфным веществам, встречается явление, представляющее весьма большой интерес, которое, обладая чертами, характерными для равновесия конденсированных систем, относится к превращениям совсем другого рода. Троост и Отфейль, изучая превращение циамелида и циануровой кислоты в циановую кислоту, обнаружили [131*], что это последнее вещество дает при конденсации два различных продукта в зависимости от того, выше или ниже температура, чем 150°. В первом случае наблюдается образование циановой кислоты, во втором — циамелида. Из этих наблюдений с очевидностью следует, что в равновесии


Циамелид $\rightleftarrows$ Циануровая кислота

существует точка перехода, находящаяся около 150°.

Действительно, Вельтцин осуществил превращение циамелида в циануровую кислоту простым повышением температуры, так же как в случае аллотропического превращения серы [132*].

Описав характерное для равновесия конденсированных систем явление, заключающееся в появлении точки перехода, я покажу, что существование этой точки выводится из общих соображений, касающихся равновесия. Это доказательство даст также возможность предвидеть явление во всей его полноте.

При этом доказательстве необходимо иметь в виду две группы явлений, каждая из которых, имея характерные черты точки перехода, отличается тем не менее механизмом превращения.

Более простой вид этого механизма превращения встречается в уже описанных явлениях. Он характеризуется прежде всего тем, что обе

---

130* *Lehmann O.*— Ztschr. Krystallogr., 1877, Bd. 1, S. 43, 97, 626; 1880, Bd. 4, S. 609; 1882, Bd. 6, S. 48; 1884, Bd. 8, S. 433; *Wiedemann G.*— Poggendorf's Ann., 1882, Bd. 17, S. 561. См. также: J. Chem. Soc., 1881, vol. 41, p. 211—222.

131* *Troost L.*, *Hautefeuille P.*— C. r. Acad. Sci., 1868, t. 67, p. 1345.

132* Ann. Chem. und Pharm., 1864, Bd. 132, S. 222.

системы, находящиеся в равновесии, состоят каждая только из одного вещества, например одной системой является ромбическая сера, другой — моноклинная. Далее, оба вещества, находящиеся в равновесии в рассматриваемом случае, становятся идентичными при испарении и каждое из них приходит к равновесию испарения со своими парами, характеризующимися максимальной упругостью. Так, две модификации серы образуют одинаковые пары, и в пустоте каждая из них испаряется до тех пор, пока не установится максимальная упругость паров. Троост и Отфейль наблюдали образование той же циановой кислоты при испарении циамелида и циануровой кислоты, а также установление равновесия, характеризуемого максимальной упругостью между циановой кислотой и каждым из двух упомянутых веществ.

В таком случае легко предвидеть, при каких условиях два рассматриваемых вещества смогут находиться в соприкосновении одно с другим без того, чтобы происходило превращение. Предположим, например, что при данной температуре две модификации серы соприкасаются одна с другой в пустоте. Тогда испарение будет происходить до тех пор, пока не установится равновесие между парами и конденсированными веществами, иначе говоря, пока не будет достигнута максимальная упругость. Если эта максимальная упругость, соответствующая одному из двух веществ, например моноклинной сере, превосходит максимальную упругость, соответствующую другому, то будет происходить нечто вроде перегонки, а именно испарение вещества с большей упругостью и конденсация второго вещества, т. е. превращение моноклинной серы в ромбическую. Можно легко предвидеть, что это превращение не прекратится до тех пор, пока одна из систем не исчезнет. Эти рассуждения приводят к заключению, что два вещества могут существовать одно рядом с другим лишь при той температуре, при которой максимальные упругости их паров одинаковы. Поскольку эти упругости изменяются с температурой, вообще говоря, различным образом, одно из этих веществ сможет существовать только ниже, а другое — только выше этой температуры. Как раз это и наблюдается в точке перехода. Поэтому я заключаю для рассмотренных простых случаев, что *точка перехода — это такая температура, при которой пары обоих веществ имеют одинаковые максимальные упругости.*

Мы не должны, однако, думать, что существование точки перехода обязательно только в простых случаях равновесия конденсированных систем, оно имеет место и *в сложных случаях*, когда две системы выделяют различные пары, которые взаимно уравновешиваются при их химическом взаимодействии.

Я помню, что гетерогенное равновесие рассматривалось как специальный случай гомогенного равновесия и что оно получается из последнего при уменьшении объема до тех пор, пока не произойдет частичная конденсация одного из веществ, участвующих в равновесии. Мы увидим, что равновесие конденсированных систем окажется в своей общей форме специальным случаем гомогенного равновесия и также осуществляется при уменьшении объема; только в этом случае конденсация протекает

более полно, так что все вещества оказываются в жидком или твердом состоянии.

Предположим на момент, что посредством этой конденсации мы достигли перехода в твердое состояние всех веществ, находящихся в состоянии равновесия, так что две системы находятся одновременно в конденсированной массе. По законам испарения каждое из этих веществ будет находиться в испарившейся части при максимальной упругости, соответствующей температуре смеси; вследствие этого концентрации в испарившейся части будут вполне определенными. Если при этих обстоятельствах имеет место равновесие, то концентрации в испарившейся части должны также удовлетворять соотношениям, вытекающим из законов химического равновесия. Оба эти условия, налагаемые одно законами испарения и другое законами химического равновесия, могут быть одновременно выполнены только при определенной температуре, так как оба условия изменяются с температурой различным образом. Следовательно, только при определенной температурной точке две системы могут находиться одновременно в конденсированном состоянии, в то время как выше или ниже этой точки может существовать только одна система; именно это и характеризует явление, которое представляет собой точка перехода. Я заключаю для только что приведенных случаев, что точкой перехода является температура, при которой соотношение концентраций, требуемое химическим равновесием в газообразной части, выполняется при условии, что каждое из веществ находится в ней при максимальной упругости своего пара. Доказательство может быть дано в математической форме, которую я привожу здесь, чтобы воспользоваться ею позже [133*]. Обозначим концентрации систем, соответствующих максимальным упругостям паров, через $C_{''}$ и $C_{'}$; значение $C_{''}^{n''}$; $C_{'}^{n'}$ будет тогда определяться при каждой температуре законами испарения; обозначим его через $M$:

$$C_{''}^{n''}/C_{'}^{n'} = M.$$

Это же значение определяется другим соотношением, являющимся результатом законов химического равновесия:

$$C_{''}^{n''}/C_{'}^{n'} = K;$$

условие, которое выполняется в точке перехода, выражается, таким образом, следующим уравнением: $M = K$.

Прежде чем перейти к результатам опыта, я отмечу, что наблюдения, касающиеся конденсированных систем, охватывают только самые простые случаи, в то время как только что выведенный математический результат позволяет предвидеть любопытное явление точек перехода во всей его полноте для любых систем. Так, например, несомненно, что

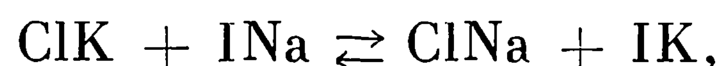
---

[133*] Этот вывод предполагает, что каждая из систем состоит только из одного вещества; если же его слегка видоизменить, то он может быть применим и к более сложным системам. Я не привел общего вывода, так как равновесия этого порядка еще не были изучены.

⟨Таблица 6⟩

| Время, мин | Температура, °C | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 94,5 | 95,1 | 95,6 | 96,1 |
| 5 | 357 | 343 1/2 | 368 3/4 | 342 3/4 |
| 10 | 353 1/2 | 344 1/2 | 366 | 347 1/4 |
| 15 | 351 | 343 3/4 | 365 | 349 3/4 |
| 20 | 349 | 343 1/2 | 364 3/4 | 352 |
| 25 | 346 3/4 | 342 1/4 | — | 352 3/4 |
| 30 | 345 1/2 | 340 1/2 | — | 354 3/4 |
| 35 | 342 3/4 | 339 3/4 | — | 354 1/4 |
| 40 | — | 339 1/2 | — | 356 |
| 45 | — | 339 | — | 358 |
| 50 | — | 337 1/2 | — | 359 |
| 55 | — | 335 3/4 | — | 360 1/2 |
| 60 | — | 334 1/2 | — | 361 1/2 |
| 65 | — | 333 | — | — |
| 90 | — | — | 370 3/4 | — |
| 95 | — | — | 367 3/4 | — |
| 100 | — | — | 368 3/4 | — |
| 105 | — | — | 366 3/4 | — |
| 110 | — | — | 366 | — |

равновесие, выражаемое символами:

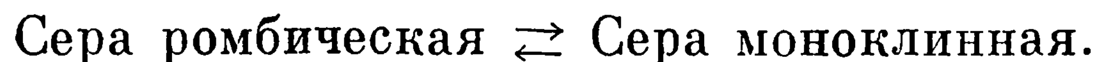


$$ClK + INa \rightleftarrows ClNa + IK,$$

характеризуется, если имеют дело с твердым веществом, точкой перехода, ниже которой существует только одна система, в то время как выше этой точки место первой системы занимает вторая. Я назову этот результат законом несовместимости двух конденсированных систем [134*].

Исключительный интерес этого вопроса заставил Райхера [135*] разработать метод, позволяющий проверить существование точек перехода и с достоверностью определить их температуру.

В опытах, проведенных в моей лаборатории, в качестве объекта изучения была взята сера. Изучаемым превращением являлось аллотропическое изменение, которое происходит при переходе серы из кристаллического ромбического состояния в кристаллическое моноклинное состояние. Речь шла о следующем равновесии:



Сера ромбическая ⇄ Сера моноклинная.

Метод, позволивший вести исследования с высокой степенью точности, основан на учете изменения объема, которым сопровождается изучаемое

134* Дело обстоит значительно сложнее в тех конденсированных системах, в которых вещества смешиваются как, например, в этерифицированных системах. Это можно было предвидеть, так как в таких случаях присутствие одного вещества влияет на максимальную упругость другого.

135* *Reicher L. Th.* De temperatuur der..., blz. 57.

превращение. Мы пользовались термометром большого размера (см. рис. 17), часть которого была заполнена серой, погруженной в жидкость, поднимающуюся в капиллярную трубку. После того как половина ромбической серы была превращена с помощью особого приема в моноклинную модификацию, прибор подвергался действию различных температур. Эти температуры оставались постоянными в течение довольно долгого промежутка времени, и высота жидкости в капилляре измерялась шкалой с миллиметровыми делениями. Превращение ромбической серы проявляется в этих условиях поднятием жидкости, в то время как противоположное изменение — ее опусканием; это иллюстрируется следующими цифрами ⟨(табл. 6)⟩.

Отсюда следует, что при температурах 94,5 и 95,1° идет образование ромбической серы за счет ее аллотропной модификации, в то время как при 96,1° происходит обратное явление; температура 95,6° характеризуется ясно выраженным равновесием и обладает свойствами точки перехода.

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

## ТРИ ФОРМЫ ФИЗИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Явление равновесия двух систем, или, если угодно, двух различных состояний вещества, не относится исключительно только к области химии. Явление этого рода давно уже было обнаружено в физике в виде явления испарения, значительно раньше, чем нечто подобное было замечено в химии. Отметим, что равновесие, которое устанавливается при испарении между водой и ее парами, когда достигается максимальная упругость паров, может быть также объяснено наличием двух противоположных превращений: одно из них в указанном случае соответствует образованию из воды ее паров, другое протекает с той же скоростью в обратном направлении. Выражение, применявшееся для обозначения химического равновесия, применимо, следовательно, и здесь, и для данного случая принимает следующий вид:

$$\text{Жидкая вода} \rightleftarrows \text{Пары воды.}$$

Таким образом, сходные явления имеются в области химии и физики [29]. В этой главе будет показано, что явления этого рода в области химии и физики в значительной мере аналогичны. Действительно, естественное разделение, которое применялось к химическому равновесию, остается и при переходе в область физики; здесь также различаются три типа равновесий: 1) гетерогенное физическое равновесие, 2) физическое равновесие конденсированных систем, 3) гомогенное физическое равновесие.

Задача заключается в том, чтобы вскрыть этот параллелизм.

## Глава первая

## Гетерогенное физическое равновесие

Это равновесие, которое рассматривалось в химических явлениях во вторую очередь, здесь должно быть поставлено на первое место, ибо на этом примере давно уже обнаружена аналогия между физическими и химическими явлениями. Действительно, почти излишне отмечать, что химическое равновесие, выражаемое символом

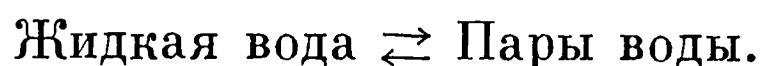
〈Таблица 7〉

| $T$, °C | $p$, мм | $q$ |
|---|---|---|
| 273 | 4,54 | — |
| 273+11,54 | 10,02 | 10 100 |



$$NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S,$$

сходно с равновесием, которое устанавливается при испарении:



Жидкая вода ⇄ Пары воды.

С одной стороны, в химических случаях имеется максимальная упругость летучих продуктов, которая напоминает испарение. Эта особенность непосредственно вытекает из уравнений, рассмотренных в предыдущей главе. С другой стороны, эти уравнения могут применяться также и к физическим явлениям, если придать им следующий простой вид:

$$K = C \quad \text{и} \quad d \ln K/dT = q/2T^2,$$

следовательно

$$d \ln C/dT = q/2T^2,$$

〈где〉 $C$ — концентрация испарившейся части, если принять указанные ранее единицы (для воды 18 кг на 1 м³); $q$ — теплота, выделяемая при конденсации единицы (18 кг), не считая внешней работы.

Таким образом, можно вычислить значение $q$ для воды с помощью упругостей ($p_1$ и $p_2$), наблюдаемых при различных абсолютных температурах ($T_1$ и $T_2$), как это было сделано для сульфгидрата аммония. Интегрируя при этом указанное уравнение, получаем

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

и, считая, что $C_2 : C_1 = p_2/T_2 : p_1/T_1$, получаем для вычисления $q$

$$\ln \frac{p_2}{T_2} - \ln \frac{p_1}{T_1} = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Привожу получаемый результат ⟨(табл. 7)⟩.

Теплота, выделяющаяся при конденсации 18 кг воды, при 5,77°, оказывается равной 10 854. Чтобы определить $q$, необходимо принимать во внимание внешнюю работу, сопровождающую конденсацию, и уменьшить значение 10 854 на $T$, т. е. на 558, откуда получаем 10 296.

## Глава вторая

## Физическое равновесие конденсированных систем

Химическое равновесие, характеризуемое существованием точки перехода, встречается также и в области физических явлений. В самом деле, химическое явление, выражаемое символами:

$$\text{Ромбическая сера} \rightleftarrows \text{Моноклинная сера},$$

и характеризуемое существованием температуры, выше которой устойчивой является только одна система и ниже которой остается только другая, чрезвычайно аналогично явлениям плавления и затвердевания. Действительно, это явление представляет собой равновесие, которое можно выразить для специального случая посредством символа

$$\text{Лед} \rightleftarrows \text{Вода},$$

и характеризуется, как и аллотропическое превращение серы, наличием температуры (0°), выше которой существует одна система (вода) и ниже которой — другая (лед). Точка перехода в химическом явлении соответствует точке плавления или затвердевания в физическом явлении.

Эта аналогия была еще дополнена исследованиями рассмотренного превращения серы, произведенными в моей лаборатории Райхером. Он установил, что точка перехода двух кристаллических модификаций этого вещества смещается, согласно законам термодинамики, управляющим смещением точек плавления (*Reicher L. Th.* De temperatuur..., blz. 91).

Я приведу формулу, выражающую этот закон, и для вскрытия параллелизма прибавлю обозначения и численные значения величин сперва для физического случая и затем для химического:

а. Равновесие физическое

$$\text{Лед} \rightleftarrows \text{Вода}$$

$$\frac{dT}{dp} = 10\,333\,\frac{T(\sigma - \tau)}{424r},$$

⟨где⟩ $T$ — абсолютная температура точки плавления (273); $\sigma - \tau$ — разность объемов 1 кг воды и 1 кг льда при $T$, выраженная в кубических метрах (—0,000087); $r$ — калории, выделяющиеся при затвердевании 1 кг воды при $T$ (79); $dT/dp$ — повышение точки плавления при увеличении давления на одну атмосферу (вычисленное значение — 0,0073, экспериментальные данные — 0,0075).

б. Равновесие химическое

Ромбическая сера ⇄ Моноклинная сера

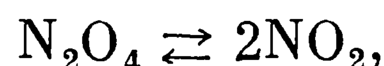
$$\frac{dT}{dp} = 10\,333\,\frac{T(\sigma - \tau)}{424r},$$

где $T$ — абсолютная температура точки перехода (по Райхеру, $273 + 95{,}6$); $\sigma - \tau$ — разность объемов 1 кг моноклинной серы и 1 кг ромбической серы при $T$ в кубических метрах (0,000014 по Райхеру); $r$ — калории, выделяющиеся при превращении 1 кг ромбической серы в моноклинную серу при $T$ 2,52°; $dT/dp$ — повышение точки перехода при увеличении давления на одну атмосферу (вычисленное значение — 0,049, экспериментальный результат — 0,05).

## Глава третья

## Гомогенное физическое равновесие

Химическое равновесие, примером которого служил азотноватый ангидрид:



$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2,$$

имеет своим физическим аналогом явление малозаметное, но очень общее. Это явление выражается теми отклонениями от закона Бойля и Гей-Люссака, которые заставляют предполагать действие молекулярного притяжения, однако без образования особого продукта; если бы это образование имело место, то явление относилось бы уже к области химии.

Прибавим, что аналогия между физическим и химическим явлениями, о которой здесь идет речь, бывает иногда такова, что исключительно трудно установить истинный характер явления. Так, при сравнении физических равновесий с химическими наблюдается большой параллелизм. И то и другое равновесие принимает три специфических вида, которые в соответственных случаях управляются идентичными или аналогичными законами.

Установив эту аналогию, будет весьма своевременно указать для завершения сравнения на одно из различий, а именно на *исключительное многообразие явлений химического равновесия*. Причину этого многообразия легко выяснить. Действительно, число веществ (или различных состояний вещества), принимающих участие в физическом равновесии, ограничивается двумя; при испарении, например, мы имеем, с одной стороны, жидкие или твердые вещества, с другой — их пары; при плавлении мы имеем вещества жидкие и твердые. В химическом равновесии, наоборот, число веществ не столь ограниченно; в этом случае могут оказаться в наличии только два вещества, превращающихся одно в другое, но вообще простота здесь значительно меньшая, поэтому термин «вещество» должен был бы быть заменен здесь термином «система» [30].

Из этих соображений следует, что параллелизм с физическими равновесиями будет наиболее ярко выражен в тех случаях химического равно-

⟨Таблица 8⟩

| Гомогенный случай | Гетерогенный случай | Конденсированные системы |
|---|---|---|
| | I. Физические равновесия | |
| Отклонения от законов Бойля и Гей-Люссака | Испарение Вода $\rightleftarrows$ Пар | Плавление Лед $\rightleftarrows$ Вода |
| | II. Простые химические равновесия | |
| $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ | $C_3N_3O_3H_3 \rightleftarrows 3CNOH$ | Сера $r \rightleftarrows$ Сера $m$ |
| | III. Сложные химические равновесия | |
| $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$ | $NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S$ | Несовместные системы |

весия, когда взаимодействуют лишь два вещества. Именно поэтому я соединил эти случаи в табл. ⟨8⟩, прибавив более сложные химические явления.

Эти соображения приводят к мысли, что **физические равновесия являются специальными случаями наиболее простых форм химического равновесия**, причем оба случая относятся к той же науке — науке о равновесии вещества. Таким образом, наиболее простым видом гомогенного химического равновесия является отклонение от законов Бойля и Гей-Люссака; таким же образом наиболее простым видом гетерогенного химического равновесия является испарение и конденсация; наконец, таким же образом явления плавления и затвердевания являются наиболее простым видом равновесия несовместных систем.

В то время как проблемы химического рановесия непосредственно связаны с той частью физики, которая рассматривает агрегатные состояния вещества, химия кажется изолированной в изыскании законов, согласно которым устанавливается равновесие. Дело не в том, что здесь имеются какие-либо специальные законы, но любопытно, что, тогда как физическое равновесие устанавливается почти мгновенно, **химические действия отличаются в общем относительно большой длительностью**. Так, Науман нашел, что при физическом испарении нафталина максимальная упругость достигается значительно быстрее, чем при химическом испарении карбаминовокислого аммония, которое в последнем случае ведет к разложению на углекислоту и аммиак. Точно так же плавление или затвердевание происходят почти сейчас же вслед за повышением или понижением температуры, в то время как, например, взаимное превращение двух аллотропических модификаций серы под и над точкой перехода происходит очень медленно, как это видно из опытов, приведенных в главе третьей части первой разд. III.

Вследствие этого обстоятельства изучение процесса установления равновесия, иначе говоря, хода превращения, с экспериментальной точки зрения представляется относящимся к области химии; в физическом равновесии превращение это мало пригодно для изучения ввиду его исключительной быстроты.

## ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

## ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАВНОВЕСИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧКИ ПЕРЕХОДА ДВУХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ СЕРЫ

Законы, руководящие химическим равновесием, приняли в предшествующем изложении довольно простую форму, насколько возможно освобожденную от всех алгебраических осложнений. Применение этих законов значительно облегчается графическим изображением, которое я изложу в этой главе. Это изображение, как мне кажется, дает неожиданную простоту выражению сложных явлений химического равновесия, и применение этого графического изображения дало возможность сделать некоторые предсказания, которые опыт не замедлил подтвердить.

Графическое изображение, о котором идет речь, выражает отношение, существующее между равновесием и температурой; константа равновесия $K$, зависящая только от этой температуры, была отложена по оси абсцисс и абсолютная температура — по оси ординат [30]. Эти две величины связаны соотношением

$$d \ln K/dT = q/2T^2.$$

Это графическое изображение будет применено для определения посредством вычисления точки перехода двух кристаллических модификаций серы. В дальнейшей части этой работы оно окажет нам и другие услуги.

Для определения указанной выше точки перехода посредством вычисления необходимо применить графическое изображение к физическому равновесию, которое устанавливается при испарении ромбической серы между этим веществом и выделенными им парами. В подобном случае величина $K$ сводится к концентрации паров при установившейся максимальной упругости ($C_r$). Следовательно, линия $R_1R_2$ на рис. 23, изображающая рассматриваемое равновесие, построена таким образом: по оси абсцисс отложены концентрации, а по оси ординат — соответствующие абсолютные температуры [31]. Эта линия выражается следующим соотношением:

$$d \ln C_r/dt = q_r/2T^2,$$

где $q_r$ — тепло, выделяющееся при конденсации паров серы в ромбическую серу, за вычетом внешней работы.

Моноклинная сера также испаряется, пока не установится определенное максимальное давление паров; это физическое равновесие можно тоже выразить аналогичной линией $M_1M_2$, которая представляет на этот раз соотношение

$$d \ln C_m/dT = q_m/2T^2,$$ [32]

где $C_m$ — концентрация паров серы, выделяемых моноклинной серой при максимальной упругости; $q_m$ — тепло, выделяющееся при конденсации паров серы в моноклинную серу, за вычетом внешней работы.

Обе линии $R_1R_2$ и $M_1M_2$ дают точку пересечения $A$, соответствующую температуре $T_{rm}$; необходимо выяснять смысл этого пересечения. Точка пересечения указывает на равенство концентраций паров или максимальных упругостей для двух модификаций серы при температуре, соответствующей точке пересечения. Выше этой температуры максимальная упругость паров серы $r$ будет больше максимальной упругости паров серы $m$. Следовательно, выше $T_{rm}$ сера $r$ должна превращаться в процессе, скажем, дистилляции в серу $m$, так как первая модификация выделяет пары, упругость которых больше максимальной упругости паров, выделяемых второй модификацией. Допустив это, мы можем считать, что обратное явление происходит при температурах ниже точки $T_{rm}$; таким образом, эта температура является точкой перехода двух модификаций серы.

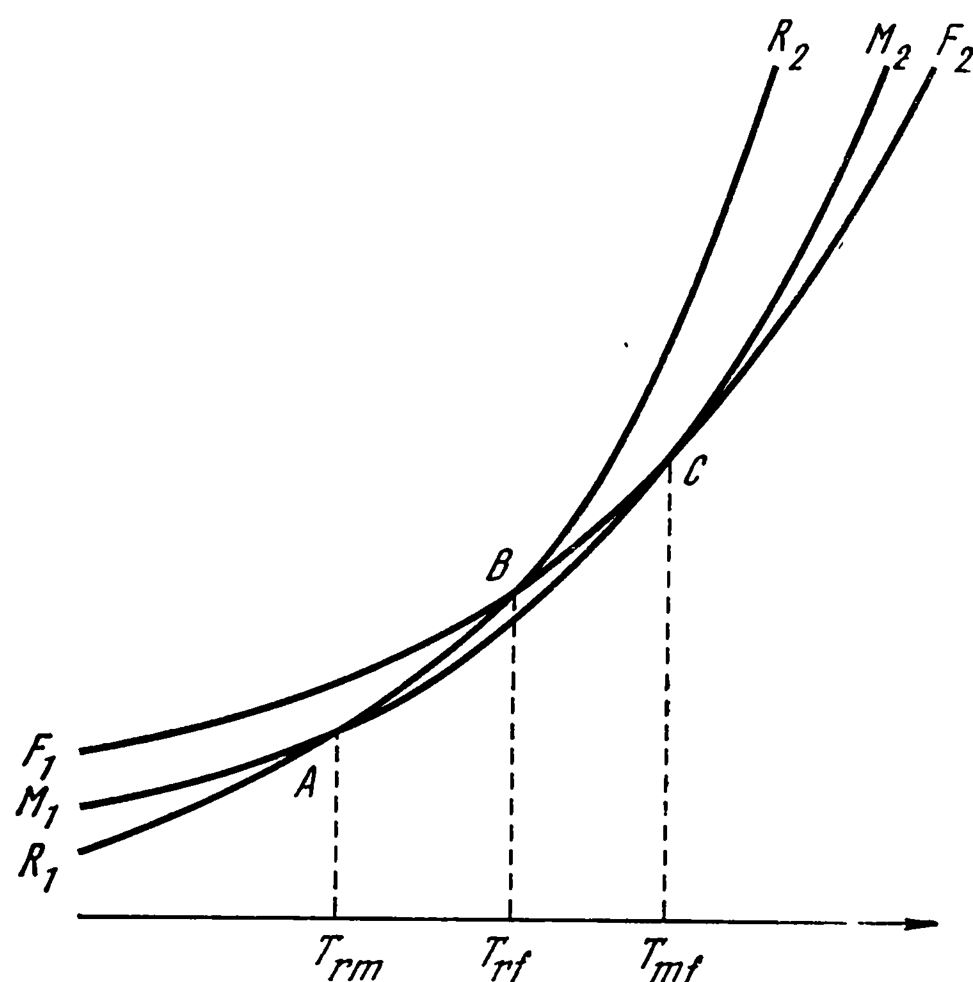



Рис. 23

Необходимо рассмотреть еще третью линию, а именно $F_1F_2$. Она выражает физическое равновесие между расплавленной серой и выделяемыми ею парами; следовательно, эта линия выражается отношением

$$d \ln C_f / dT = q_f / 2T^2,$$

где $C_f$ — концентрация паров серы, выделяемых расплавленной серой при максимальном давлении; $q_f$ — тепло, выделяющееся при конденсации паров серы в расплавленную серу, за вычетом внешней работы.

Введение линии $F_1F_2$ приводит к двум новым точкам пересечения $B$ и $C$. Эти две точки указывают также на явления перехода. Согласно предыдущим рассуждениям, точка $B$ соответствует температуре $T_{rf}$, выше которой ромбическая сера превращается в расплавленную серу, в то время как ниже этой температуры имеет место обратное явление; $T_{rf}$ является абсолютной температурой точки плавления ромбической серы. Результатом аналогичных рассуждений является то, что точка пересечения $C$ отвечает абсолютной температуре точки плавления моноклинной серы $T_{mf}$.

Графическое изображение позволяет теперь найти соотношение между тремя точками перехода $T_{rm}$, $T_{rf}$, $T_{mf}$ и теплотами, выделяющимися при переходах, к которым относятся эти точки. Это соотношение приводит к вычислению $T_{rm}$, иначе говоря, к вычислению точки перехода двух кристаллических модификаций серы с помощью других указанных величин.

Отметим при этом, что треугольник $ABC$ может рассматриваться, как приближающийся к прямой линии, так как углы $BCA$ и $BAC$ чрезвычайно малы. Это является результатом того, что линии $AT_{rm}$, $BT_{rf}$ и $CT_{mf}$ тоже очень малы; эти линии обозначают, как известно, концентрацию паров серы при максимальной упругости вблизи температур перехода (примерно 100°). Допустив это, получим соотношение

$$AB : BC = \sin BCA : \sin BAC,$$

в котором можно заменить

$$AB = T_{rf} - T_{rm} \quad \text{и} \quad BC = T_{mf} - T_{rf}.$$

С другой стороны, имеем соотношение, правда, приближенное, но недалекое от истины вследствие малой величины значений $AT_{rm}$, $BT_{rf}$ и $CT_{mf}$:

$$\sin BCA : \sin BAC = \frac{dC_m - dC_f}{dT} : \frac{dC_r - dC_m}{dT} =$$
$$= \frac{d\ln C_m - d\ln C_f}{dT} : \frac{d\ln C_r - d\ln C_m}{dT},$$

в которые можно подставить

$$\frac{d\ln C_m - d\ln C_f}{dT} = \frac{q_m - q_f}{2T_{mf}^2}$$

и

$$\frac{d\ln C_r - d\ln C_m}{dT} = \frac{q_r - q_m}{2T_{rm}^2}.$$

В результате получим соотношение, удобное для вычислений в следующем виде [33]:

$$T_{rf} - T_{rm} : T_{mf} - T_{rf} = \frac{q_m - q_f}{T_m^2} : \frac{q_r - q_m}{T_{rm}^2}.$$

Введем в это соотношение величины, необходимые для определения точки перехода $T_{rm}$.

Значения $T_{mf}$ и $T_{rf}$, иными словами, величины абсолютной температуры плавления моноклинной и ромбической серы, были определены Броди [136*], который получил следующее:

$$T_{mf} = 273 + 120, \qquad T_{rf} = 273 + 114{,}5.$$

Величина $q_m - q_f$ обозначает теплоту, выделяющуюся при превращении расплавленной серы в моноклинную серу, следовательно, скрытую теплоту плавления указанной модификации; величина $q_r - q_m$ указывает теплоту, выделяющуюся при превращении моноклинной серы в ромбиче-

---

[136*] Roc. Roy. Soc., vol. 7, p. 24.

скую. Отношение этих величин оказалось следующим [137*]:

$$q_m - q_f : q_r - q_m = 0{,}15 : 0{,}04.$$

Эти величины, введенные в уравнение, служащие для вычисления $T_{rm}$, дают

$$387{,}5 - T_{rm} : 5{,}5 = \frac{0{,}15}{393^2} : \frac{0{,}04}{T_{rm}^2},$$

откуда следует:

$$T_{rm} = 273 + 96{,}3 \text{ (вычисленное значение)};$$

это значит, что точка перехода двух кристаллических модификаций серы находится при 96,3°.

Точное определение этой температуры было произведено в моей лаборатории Райхером с помощью метода, описанного в третьей главе части первой разд. III; результатом этих исследований оказалась указанная выше температура 95,6°, следовательно:

$$T_{rm} = 273 + 95{,}6 \text{ (найденное значение)}.$$

Это совпадение послужило началом нашей дружбы, которая, как я надеюсь, продолжится долгие годы.

## ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

## СМЕЩЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ С ТЕМПЕРАТУРОЙ. ПРИНЦИП ПОДВИЖНОГО РАВНОВЕСИЯ

Рассуждения, которые были даны выше, позволяют установить общую точку зрения. Это и составит содержание настоящей главы.

Действительно, специальные соображения, которыми я пользовался при рассмотрении различных форм материального равновесия, привели к простому и общему заключению, которое вкратце может быть выражено следующим образом: «Каждое равновесие между двумя различными состояниями вещества (системами) смещается при понижении температуры в сторону той из двух систем, при образовании которой выделяется теплота» [138*].

Это заключение, которое я хочу обозначить как «принцип подвижного равновесия», будет доказано для каждого возможного

---

137* *Berthelot M.* Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie, t. 1, p. 423, 553; *Reicher L. Th.* De temperatuur der..., blz. 76.

138* Эта формула, несмотря на краткость, достаточно универсальна. Она прежде всего охватывает и химические и физические равновесия, указывает затем результаты как понижения, так и повышения температуры. Она выражает, наконец, что если нет системы, образующейся с выделением теплоты, то изменение температуры не сместит равновесие. Одно только обстоятельство подразумевалось, а именно постоянство объема, занимаемого веществом, но оно и в практическом применении не имеет большого значения.

случая равновесия. Необходимо, следовательно, рассмотреть три вида физического равновесия и три вида химического равновесия.

1. Принцип подвижного равновесия в гетерогенном равновесии.

а. Испарение и конденсация (гетерогенное физическое равновесие). Различными состояниями вещества в этом случае равновесия являются, с одной стороны, жидкое или твердое состояние, а с другой — газообразное. Жидкое состояние является тем, которое образуется из газообразного с выделением теплоты. Сформулированный принцип требует, чтобы количество жидкости увеличивалось за счет паров при понижении температуры. Это значит, что охлаждение благоприятствует конденсации; не стоит поэтому останавливаться далее на этом вопросе.

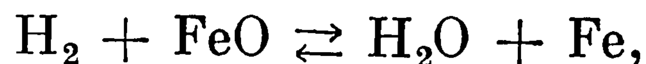
б. Гетерогенное химическое равновесие. Если в физическом случае указанный принцип обнаруживается в явлениях настолько известных, что их и не стоило бы приводить, если бы они не были интересны, как имеющие общее значение, то в химическом случае дело обстоит иначе. Здесь нельзя ограничиться только самими явлениями, изучение которых, с нашей точки зрения, еще не достаточно продвинуто, чтобы можно было прийти к общим заключениям. Поэтому для доказательства принципа подвижного равновесия в химических явлениях мы воспользуемся общими законами, которыми они управляются, в то время как наблюдаемые явления послужат для иллюстрации принципа на примерах.

Эти законы, которые выражаются, согласно предыдущему, следующими соотношениями:

$$K = C_{''}^{n_{''}}/C_{'}^{n_{'}} \text{ и } d\ln K/dT = q/2T^2,$$

будут достаточны для проведения доказательства, если мы вспомним, что $q$ представляет собой теплоту, выделяющуюся при образовании системы, которую я обозначу для краткости $C$, и что $n_{'}$ и $n_{''}$ относятся только к тем веществам, которые не находятся в конденсированном состоянии.

При доказательстве необходимо различать случаи, когда обе или же только одна из величин $n_{'}$ и $n_{''}$ отлична от нуля. В качестве примера я приведу равновесие, которое устанавливается между водородом, окисью железа, парами воды и металлическим железом:



$$H_2 + FeO \rightleftarrows H_2O + Fe,$$

значения $n_{'}$ и $n_{''}$ здесь равны единице, следовательно, этот случай входит в первую категорию, в то время как ко второй относится, например, классическое равновесие, выражаемое следующим символом:



$$CO_3Ca \rightleftarrows CO_2 + CaO,$$

в котором $n_{'} = 0$ и $n_{''} = 1$. Я остановлюсь здесь на этой последней категории, так как к первой полностью относится доказательство, которое будет дано для случая гомогенного химического равновесия. Здесь же мы касаемся исключительно тех гетерогенных равновесий, в которых только одна из двух систем содержит неконденсированные вещества; если обоз-

начить концентрацию этой системы через $C_{''}$ (выбор обозначения произволен), то первоначальные уравнения принимают при подстановке $n_{,} = 0$ следующий упрощенный вид:

$$K = C_{''}^{n_{''}} \quad \text{и} \quad d \ln K/dT = q/2T^2,$$

следовательно,

$$n_{''} d \ln C_{''}/dT = q/2T^2.$$

Отсюда мы видим, что в зависимости от того, будет ли знак $q$ положительным или отрицательным, $C_{''}$ системы будет ⟨соответственно⟩ увеличиваться или уменьшаться при повышении температуры; наоборот, в обоих случаях понижение температуры соответственно смещает равновесие в сторону системы $C_{,}$ или $C_{''}$; эти системы в обоих случаях являются теми, которые образуются с выделением тепла, как того требует наш принцип.

Из многочисленных примеров, которые можно было бы рассмотреть, я выберу приведенное уже выше химическое равновесие, выражаемое символом $NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S$; я замечу что система $NH_5S$, образующаяся из второй системы с выделением тепла, является той, которая увеличивается за счет второй системы при понижении температуры.

2. Принцип подвижного равновесия в равновесии конденсированных систем.

а. Плавление и затвердевание (физическое равновесие конденсированных систем). Двумя различными состояниями вещества в этом равновесии являются, с одной стороны, твердое состояние, с другой — жидкое; следовательно, принцип подвижного равновесия требует в этом случае, чтобы твердое вещество, количество которого увеличивается (внезапно) при понижении температуры за счет другого вещества, образовывалось с выделением тепла. Это значит, что плавление сопровождается поглощением тепла.

б. Несовместимые системы (химическое равновесие конденсированных систем). В физическом случае установленный принцип выражался общеизвестными явлениями; в химическом случае изучение этого явления до сих пор почти не производилось, следовательно, доказательство принципа должно опираться здесь на законы, управляющие рассматриваемыми равновесиями.

При температуре, названной точкой перехода, эти равновесия (как и аналогичные им физические) смещаются резкими скачками. Следовательно, доказательство предложенного принципа должно привести к установлению того, что превращение, совершающееся в указанной точке при понижении температуры, идет всегда в сторону той системы, которая образуется с выделением теплоты.

Несмотря на возможность дать совершенно общее доказательство равновесия конденсированных систем, я остановлюсь здесь только на той категории, для которой имеются изученные примеры, как, например, равновесие двух аллотропических модификаций серы и равновесие циануровой кислоты и циамелида. Эта категория заключает в себе только те случаи, когда каждая из двух систем состоит из одного вещества и, что

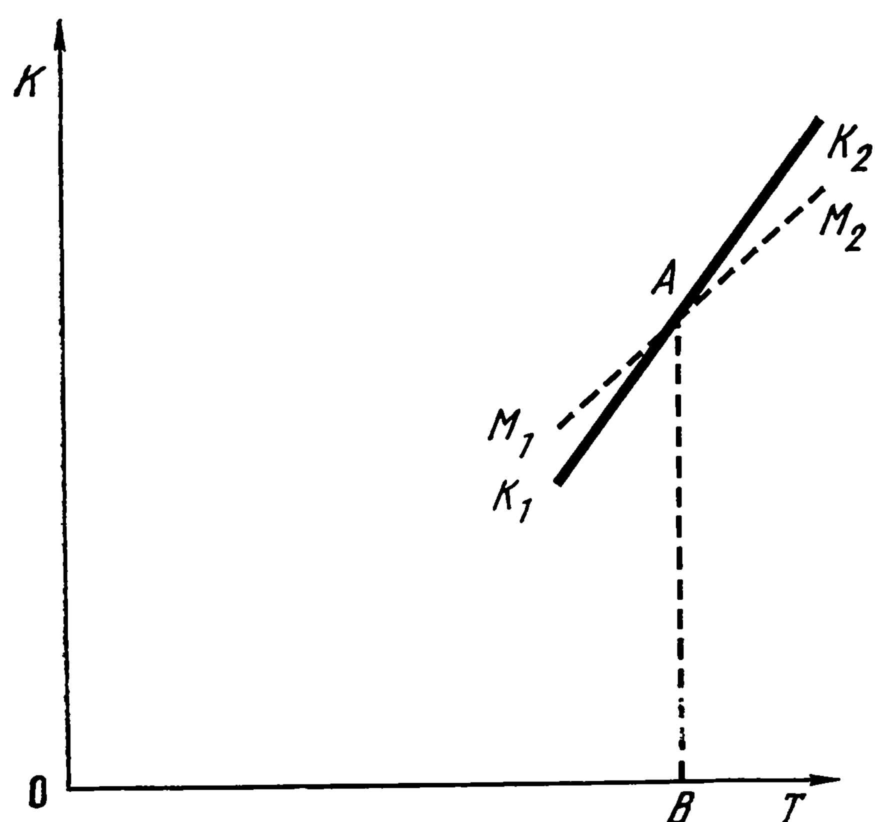


Рис. 24

очень важно, когда два вещества, участвующие в равновесии, дают идентичные продукты при испарении, как это происходит в двух модификациях серы и также в циануровой кислоте и циамелиде, которые, испаряясь, оба образуют циановую кислоту.

Сделав это ограничение, представим равновесие, которое устанавливается между каждым из указанных веществ и их парами, некоторой линией (рис. 24), откладывая концентрацию паров при максимальной упругости вдоль $OK$ и соответствующую температуру вдоль $OT$. Пусть линии $K_1K_2$ и $M_1M_2$ будут служить при этом, например, для изображения двух аллотропических модификаций серы. Из соображений, приведенных в части четвертой раздела III, следует, что точка пересечения $A$, указывающая на равенство упругостей паров обеих модификаций, соответствует точке перехода и что выше температуры $OB$ будет существовать только модификация, к которой относится линия $M_1M_2$, и ниже температуры $OB$ — та модификация, к которой относится линия $K_1K_2$. Следовательно, $M_1M_2$ относится к сере моноклинной и $K_1K_2$ — к сере ромбической. Нужно доказать, что вещество, существующее при низшей температуре (в этом случае ромбическая сера), образуется с выделением теплоты из вещества, устойчивого при более высокой температуре. Иначе говоря, эта теплота, сопровождающая превращение, указывается на графике. Линии $K_1K_2$ и $M_1M_2$ выражают действительно два следующих соотношения:

$$d \ln C_r/dT = q_r/2T^2 \text{ и } d \ln C_m/dT = q_m/2T^2,$$

в которых $C_r$ и $C_m$ обозначают концентрации паров, выделяемых ромбической и моноклинной серой при их максимальных упругостях, в то время как $q_r$ и $q_m$ обозначают теплоты, выделившиеся при образовании ромбической и моноклинной серы из паров серы (за вычетом внешней работы).

Так как теплота, выделяющаяся при превращении моноклинной серы в ромбическую, будет $q_r - q_m$, в то время как рисунок указывает, что в точке перехода мы имеем

$$d \ln C_r/dT > d \ln C_m/dT,$$

то мы видим, что теплота, о которой идет речь, действительно имеет положительный знак, что и требовалось доказать.

Нетрудно прибавить к этому общему заключению результаты сделанных по этому поводу наблюдений; действительно, из наблюдений Мичерлиха [139*] мы знаем, что ромбическая сера образуется с выделением тепло-

[139*] *Mitscherlich E.*— Poggendorf's Ann., 1828, Bd. 88, S. 328.

ты из моноклинной серы; из работ Трооста и Отфейля [140*] следует, что циамелид, который получается при охлаждении из циануровой кислоты, образуется из этого последнего вещества с выделением теплоты; прибавим, наконец, наблюдения Лемана [141*], относящиеся к нитрату аммония: «Для оценки теплоты, выделяемой при взаимных превращениях различных модификаций нитрата аммония, несколько граммов этой соли были введены в пробирку и расплавлены с помощью парафиновой бани. Во время охлаждения нитрата температура определялась через равные промежутки времени. Затем полученные величины были представлены графически. Кривая, указывающая скорость охлаждения, показывает, что каждое превращение сопровождается выделением теплоты».

Мы видим, следовательно, также и здесь, что при понижении температуры образуется та из двух систем или веществ, образование которой из другой происходит с выделением теплоты.

3. Принцип подвижного равновесия в применении к гомогенному равновесию.

Физическое равновесие, входящее в эту категорию, может не обсуждаться, так как рассматриваемый принцип касается двух различных состояний вещества; в явлении же, например, отклонения от закона Бойля, в котором проявляется действие молекулярных притяжений, не стремящихся к образованию определенного продукта, нельзя выделить такого рода различные состояния.

Мы должны, наоборот, рассмотреть химический случай, доказательства смогут основываться здесь на законах, управляющих этой формой равновесия и выражаемых следующими уравнениями:

$$K = C_{''}^{n''}/C_{'}^{n'} \text{ (I)} \quad \text{и} \quad d\ln K/dT = q/2T^2. \text{ (II)}$$

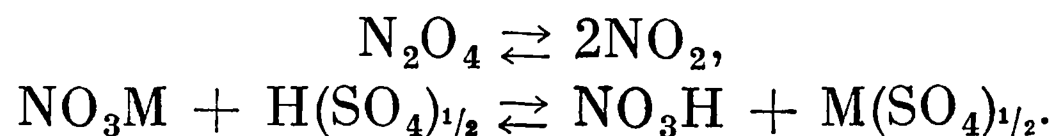
Напомним, что $q$ обозначает теплоту, выделившуюся при образовании системы $C_{'}$; значит, нам нужно рассматривать случаи, где это значение положительно или отрицательно. Если эта величина будет положительной, т. е. если система $C_{'}$ образуется с выделением тепла, то константа равновесия $K$, согласно отношению (II), будет уменьшаться при понижении температуры; следовательно, согласно уравнению (I), $C_{'}$ при этих обстоятельствах будет увеличиваться за счет $C_{''}$ ($C_{''} + C_{'}$ остается постоянным, так как объем не изменяется). Если же, наоборот, значение $q$ отрицательное, т. е. если система $C_{'}$ образуется с поглощением теплоты, следовательно, $C_{''}$ — с выделением, то рассуждения, приведенные ранее, покажут, что теперь система $C_{''}$ будет увеличиваться за счет $C_{'}$ при понижении температуры. Это понижение температуры всегда идет на пользу той системе, которая образуется с выделением теплоты, что и требовалось доказать.

Мы можем привести в качестве примеров те явления, которые уже рас-

---

[140*] *Troost L., Hautefeuille P.*— C. r. Acad. Sci., 1868, t. 67, p. 1345.
[141*] *Lehmann O.*— Ztschr. Krystallogr., 1877, Bd. 1, S. 106.

сматривались раньше и которые выражаются следующими символами:



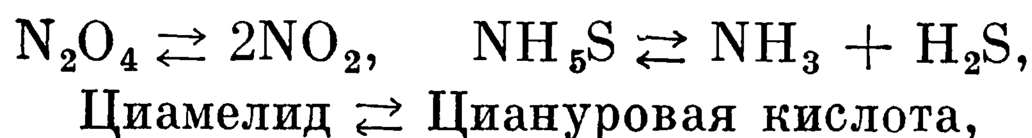
$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2,$$
$$NO_3M + H(SO_4)_{1/2} \rightleftarrows NO_3H + M(SO_4)_{1/2}.$$

Поскольку принцип подвижного равновесия указывает,что системы, образующиеся с выделением теплоты; так сказать, используют понижение температуры, он указывает в приведенных случаях, что системы $N_2O_4$ и $NO_3H + M(SO_4)_{1/2}$ увеличиваются при охлаждении за счет систем, им противостоящих. Мы видели, что именно так это и происходит.

Принцип, к которому мы пришли, а именно: «каждое равновесие между двумя различными состояниями вещества (системы) смещается при понижении температуры в сторону той из двух систем, образование которой совершается с развитием теплоты», приводит к очень важным з а к л ю ч е н и я м.

Действительно, теперь можно предвидеть, в какую сторону сместится химическое равновесие при низкой и, с другой стороны, при высокой температуре. Так как мы знаем, что, согласно нашему принципу, равновесие смещается при понижении температуры в сторону систем, образование которых сопровождается выделением тепла, то последние будут преобладать при невысоких температурах. Наоборот, при высоких температурах количество таких веществ будет все более и более уменьшаться до тех пор, пока не останутся преимущественно системы, которые образуются с поглощением теплоты [34].

Для большей ясности вернемся к примерам



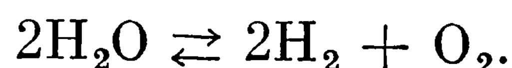
$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2, \quad NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S,$$
Циамелид ⇄ Циануровая кислота,

чтобы напомнить, что, когда температура понижается, системы, находящиеся слева, все больше и больше берут перевес за счет находящихся в правой части равенств; следовательно, при не очень высокой температуре количество вещества, существующего в равновесии в виде этих систем, будет значительно.

Это заключение, требующее, чтобы при низких температурах равновесие смещалось в сторону тех систем, образование которых сопровождается выделением тепла, представляет особый интерес, если заметить, что з е м н а я т е м п е р а т у р а, к которой относится большая часть наших наблюдений, о т н о с и т е л ь н о н и з к а — она удалена от абсолютного нуля только на 273°; вследствие этого можно предвидеть, что в обычных условиях множество химических равновесий будет заметно смещено в сторону систем, образование которых сопровождается выделением тепла.

Это предположение полностью подтверждается во всех областях химии. Чтобы еще более убедиться в этом, необходимо обратить внимание на множество случаев равновесия, настолько смещенного в сторону одной из двух систем, что трудно даже сразу найти его истинный характер.

В качестве примера возьмем равновесие, выражаемое следующим символом:



$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2.$$

Оно, как говорят, было открыто Девилем в явлении частичного разложения водяных паров при 1000°. Исходя из нашего принципа, подтвержденного в этом случае непосредственным наблюдением, это равновесие при охлаждении должно смещаться в сторону той системы, образование которой сопровождается выделением тепла, следовательно, в сторону воды. Это смещение таково, что при обычной температуре вода заметно устойчивее гремучей смеси, которая, следовательно, превращается почти полностью в воду под влиянием самых разнообразных воздействий.

Таким образом, если при обыкновенной температуре химические равновесия смещаются в общем в сторону систем, образование которых сопровождается выделением тепла, то можно предвидеть, что *химические превращения, происходящие при нормальных температурах, будут в большинстве случаев сопровождаться выделением тепла*. Эти превращения представляют собой в действительности изменения, которые приближают состояние вещества к состоянию равновесия при данных обстоятельствах.

Прибавим для большей ясности, что, исходя из аналогичных рассуждений и принципа подвижного равновесия, можно предвидеть, что при очень высоких температурах будет иметь место обратное и что превращения, совершающиеся при этих условиях, будут, следовательно, в общем поглощающими тепло. Равновесия при высоких температурах смещаются в сторону тех систем, образование которых сопровождается поглощением тепла. Заключение весьма удовлетворительно подтверждается опытом.

До сих пор мы ограничивались только точными заключениями, базирующимися на термодинамике, так как принцип подвижного равновесия является именно таким заключением; до сих пор наши предположения подтверждались также и повседневным опытом. Вспомним, что указанный принцип может быть выражен количественно в удобном для вычисления виде и что он находил себе оправдание в самых разнообразных случаях.

Сравним с этим заключением точки зрения Томсена и Бертло на термохимию.

Датский химик в 1853 г. высказался по этому поводу следующим образом [142*]: «Каждое простое или сложное превращение чисто химического характера сопровождается выделением тепла».

Бертло, в свою очередь, в 1867 г. высказал свои взгляды на этот предмет, формулируя свой принцип максимальной работы [143*]: «Всякое химическое изменение, совершающееся без участия посторонней энергии,

---

[142*] Poggendorf's Ann., 1828, Bd. 88, S. 349; Bd. 90, S. 261; 1829, Bd. 91, S. 83; Bd. 92, S. 34; Ber. Dtsch. chem. Ges., 1873, Jg. 6, S. 423.

[143*] C. r. Acad. Sci., 1870, t. 71, p. 303; Ann. chim. et phys. Sér. 4, 1869, t. 18, p. 103; J. Chem. Soc., 1866, vol. 19, p. 485.

стремится к образованию веществ или систем, которым соответствует наибольшее выделение тепла».

Между обоими высказанными принципами имеется большая аналогия: оба исходят из того, что «химическое превращение выделяет тепло»; далее, в обоих случаях имеются некоторые оговорки, которые ограничивают применение принципа. Томсен считает, что принцип применим только «к чисто химическим превращениям», в то время как Бертло находит возможным применение его «к превращениям, совершающимся без участия внешней энергии».

В то время как между принципами, высказанными обоими химиками в первой фазе их термических исследований, имеется большая аналогия, в последующем развитии их идей мы видим заметное расхождение.

Привожу слова Томсена, высказанные в 1883 г. по поводу принципов термохимии, включающих в себя и указанный им принцип:

«Мы встречаем, однако, здесь, как и в любой области науки, факты, которые не согласуются с найденными законами. Эти аномалии должны быть очень тщательно рассмотрены, так как именно они главным образом и порождают новые гипотезы, которые будут лучше применимы к фактам, чем предшествующие. С другой стороны, было бы непростительно коснуться только слегка подобных исключений или же совсем не обратить на них внимания или ... нагромождать новые гипотезы на основной принцип для того, чтобы объяснить только одно наблюдение» [144*].

В то время как Томсен, судя по только что приведенным словам, как будто делает некоторые оговорки, Бертло, наоборот, поддерживает свое первое предложение [145*] и становится на путь, которого опасается датский химик; действительно, каждое превращение, которое совершается с поглощением тепла, относится, по Бертло, к явлениям, происходящим с участием внешней энергии; только природа этой последней, как мне кажется, определяется каждый раз в зависимости от потребного эффекта. Поэтому отстаивание этого положения скорее вызывает возражения, чем убеждает.

Возможно, что при таком положении вещей принцип подвижного равновесия мог бы оказаться полезным науке.

Этот принцип, во-первых, имеет то преимущество, что не содержит в себе никакой гипотезы; он действительно является только точным следствием термодинамики. Затем он позволяет предвидеть, что при обыкновенных условиях опыта бóльшая часть равновесий будет смещена в сторону тех систем, образование которых сопровождается выделением тепла, и что, следовательно, бóльшая часть превращений, совершающаяся при этих условиях, сопровождается выделением тепла; это, мне кажется, является неоспоримой частью принципа максимальной работы.

Более того, указанный принцип позволяет предвидеть, что при очень высоких температурах бóльшая часть химических равновесий будет смещаться в сторону тех систем, которые образуются с поглощением

---

[144*] *Thomsen J.* Thermochemische Untersuchungen. Leipzig, 1883, Bd. 3, S. 523.
[145*] *Berthelot M.* Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie, t. 2, p. 417.

тепла, и что, следовательно, бо́льшая часть превращений, совершающихся при этих условиях, сопровождается поглощением тепла. Можно было бы говорить тогда, следуя идеям Бертло, о принципе минимальной работы.

Вспомним еще, что принцип подвижного равновесия ставит на одну доску явления химического равновесия и явления физического равновесия; он делает очевидной аналогию, которую представляют собой оба рода явлений, и он охватывает, таким образом, равновесие вещества во всей его полноте.

Наконец, и этот пункт мне кажется основным, указанный принцип можно выразить в численной форме и, следовательно, пользоваться им для вычислений; самые разнообразные примеры были уже приведены выше.

Именно с помощью вычислений мы определим условия, при которых принцип максимальной работы является точным. Нужно выяснить, в каких условиях какие-либо равновесия полностью смещаются в сторону систем, образующихся с выделением тепла. Мы увидим, что это условие выполняется при абсолютном нуле. Рассмотрим в отдельности три возможных вида равновесия.

Количественное выражение принципа для случая гомогенного равновесия будет иметь такой вид:

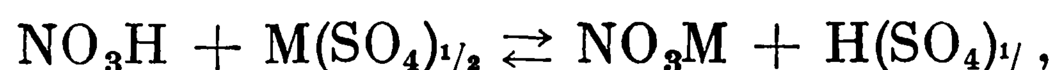
$$K = C_{''}^{n''}/C_{'}^{n'} \quad \text{(I)} \quad \text{и} \quad d \ln K/dT = q/2T^2 \; \text{(II)};$$

так как выбор произволен, то я предполагаю, что $C_{'}$ будет системой, образующейся с выделением тепла и, следовательно, $q$ будет положительным. Разрешение проблемы сводится тогда к отысканию условий, в которых система $C_{''}$ исчезает в равновесии, что будет иметь место, когда $K$ сведется к нулю.

Проинтегрировав, мы получаем, предполагая $q$ постоянным:

$$\ln K = -q/2T + \text{постоянная}.$$

Отсюда следует, что $K$ будет сведено к нулю, если значение $T$ тоже будет равно нулю. Если возникнут сомнения в правильности применения интегрированного уравнения в связи с тем, что $q$ не является абсолютно постоянным, то можно прийти к тому же заключению с помощью уравнения (II), которое при $T = 0$ также приводит к $K = 0$, если значение $q$ положительное. Для пояснения этих соображений примером нужно отметить, что в равновесии, выражаемом следующим символом:



$$NO_3H + M(SO_4)_{1/2} \rightleftarrows NO_3M + H(SO_4)_{1/},$$

первая система, образующаяся с выделением тепла, будет той формой, которую вещество принимает полностью при абсолюном нуле.

Относительно гетерогенного равновесия я ограничусь только напоминанием, что законы, управляющие им, почти идентичны только что приведенным законам. Поэтому доказательство для этого

случая абсолютно аналогично только что приведенному для случая гомогенного равновесия. В качестве примера я приведу равновесие сульфгидрата аммония с продуктами его разложения:



$$NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S,$$

отмечая, что при абсолютном нуле в равновесии будет существовать только первая система, образующаяся с выделением тепла, и, следовательно, в этих условиях упругость диссоциации будет равна нулю.

Главный интерес в настоящем случае представляет собой **третий вид химического равновесия**, а именно равновесие конденсированных систем. Действительно, при рассмотрении состояния вещества при абсолютном нуле ясно, что физическая конденсация достигает своего предела и что поэтому можно было бы обойтись при изучении равновесия без случая гомогенного и гетерогенного равновесия, где физическая конденсация не участвует или же участвует только частично. Для конденсированных систем можно будет доказать, что при абсолютном нуле в равновесии будет существовать только одна система, а именно та, образование которой сопровождается выделением тепла. Представим себе, что при некоторой температуре только та из двух систем будет находиться в состоянии равновесия, образование которой сопровождается поглощением тепла, как это имеет место для моноклинной серы при 100° в равновесии, выражаемом символом

ромбическая сера $\rightleftarrows$ моноклинная сера.

Нужно, следовательно, доказать, что при понижении температуры необходимо будет пройти через точку перехода таким образом, чтобы до достижения абсолютного нуля система, образующаяся с поглощением тепла, была бы заменена системой, образующейся с выделением тепла. Для того чтобы напомнить условия, управляющие явлением перехода, в нашем случае я обозначу через $C_r$ концентрацию паров при их максимальном давлении и $q_r$ теплоту, выделяющуюся при конденсации ромбической серы, а через $C_m$ и $q_m$ — соответствующие величины для моноклинной серы. Тогда имеем соотношения

$$\frac{d \ln C_r}{dT} = \frac{q_r}{2T^2} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln C_m}{dT} = \frac{q_m}{2T^2},$$

объединенные вместе они дают

$$\frac{d \ln (C_r/C_m)}{dT} = \frac{q_r - q_m}{2T^2} = \frac{q_{mr}}{2T^2},$$

где $q_{mr}$ является теплотой, выделяющейся при превращении моноклинной серы в ромбическую.

Предположение, сделанное вначале относительно того, что система, образующаяся с поглощением тепла (в данном примере — моноклинная сера), пребывает одна в равновесии, выражается следующим образом: $C_r > C_m$ и $q_{mr} > 0$. В силу этого последнего условия и приведенного выше дифференциального уравнения мы можем сказать, что $C_r/C_m$ будет

равно нулю, если $T = 0$. Следовательно, где-то между данной температурой (где $C_r/C_m > 1$) и абсолютным нулем значение $C_r/C_m$ станет равным единице; тогда и будет иметь место явление перехода, реальность которого нам надо было доказать.

Следовательно, химические равновесия, к какой бы категории они ни относились, полностью и без исключения смещаются при абсолютном нуле в сторону тех систем, образование которых сопровождается выделением тепла; таким образом, в этих условиях можно в самом точном смысле говорить о принципе максимальной работы.

## IV. СРОДСТВО

### ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

### ПРИНЦИП СРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА[36]

В этой главе мы хотим вывести, исходя из предшествующих результатов и не вводя каких-либо гипотез, величину сродства, либо рассматривая его как силу и выражая тогда в килограммах или атмосферах, либо же указывая работу, которую эти силы могут совершить, работу, которую в этом случае будем выражать в килограммометрах или калориях. Я покажу сперва, что последняя точка зрения приводит к следующему простому и общему результату: «Работа сродства ($A$) равна теплоте, выделяющейся при превращении ($q$), деленной на абсолютную температуру точки перехода ($P$) и умноженной на разность этой последней и рассматриваемой температуры ($T$): $A = q\ (P - T)/P$.

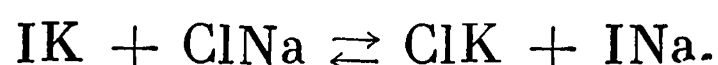
Если, как это всегда делают, рассматривать сродство как силу, которая производит химическое превращение, то для получения вполне определенного понятия, которое послужит нам в дальнейшем исходной точкой, нужно рассмотреть явления, имеющие место при равновесии конденсированных систем.

Это равновесие характеризуется, как уже было установлено, существованием точки перехода. Вспомним в качестве примера, что в равновесии аллотропических модификаций серы, которое выражается следующим символом:

Ромбическая сера $\rightleftarrows$ Моноклинная сера,

опыт показывает, что выше температуры 95,6° система, расположенная справа, заменяется расположенной слева, в то время как ниже указанной температуры имеет место обратное; эта температура, которая характеризуется возможностью сосуществования двух систем в состоянии равновесия, была названа точкой перехода.

Прибавим, что закон несовместимости конденсированных систем позволяет предвидеть явление перехода в каждом аналогичном равновесии, а следовательно, и в приведенном ниже для примера равновесии, выражаемом следующим символом:



$$IK + ClNa \rightleftarrows ClK + INa.$$

Установив это, мне кажется необходимым допустить, что при точке перехода, сродство, иначе говоря, сила, которая производит превращение, или, если угодно, разность сил сродства, действующих в каждой из систем, равна нулю; в то время как, переходя через точку перехода, это сродство, или разность сил, меняет знак. Таким образом, в случае равновесия, символическое изображение которого было дано выше, сродство, вызывающее IK и ClNa, является в точке перехода равным тому, которое производит ClK и INa, или, что то же самое, разность сродств, которая стремится произвести превращение, будет при этой температуре равна нулю; с другой стороны, выше и ниже точки перехода эта сила действует в противоположных направлениях, что является выражением изменения знака разности сродств при переходе через эту точку. Раньше чем вывести из этого принципа результат, являющийся целью этой главы, я покажу, что приведенное выше соотношение заключает в себе то, что было только что изложено; действительно, формула $A = q\,(P - T)/P$ указывает, что для температуры точки перехода, где $T = P$, мы получаем $A = 0$; это значит, что работа сродства и, следовательно, сила, которая производит эту работу, будут в точке перехода равны нулю.

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

## МЕРА ВЕЛИЧИНЫ СРОДСТВА. СРОДСТВО, УДЕРЖИВАЮЩЕЕ ВОДУ В ГИДРАТАХ СОЛЕЙ

Несмотря на то что принцип, из которого мы исходили, а также и заключение, которое мы позже из него выведем, являются вполне общими, я предпочитаю, однако, провести доказательство для частного случая, что облегчит наш вывод.

Для этого обратимся к поставленному Мичерлихом в 1844 г.[146*] вопросу о выяснении сродства, удерживающего так называемую кристаллизационную воду в водном сульфате натрия. Приведем дословно отрывок, касающийся этого вопроса: «Если в торричеллиево пространство при температуре 9° вводят кристаллы водного сульфата натрия, то уровень ртути понижается на $1^1/_2$ линии [147*] в результате испарения воды, выделяющейся из ее соединения. Сама по себе вода, наоборот, производит при этих условиях понижение на 4 линии [148*]... сродство кристаллизационной воды к сульфату натрия будет, следовательно, равно давлению в $1^1/_2$ линии [149*], или примерно 1/16 фунта [150*] на квадратный дюйм».

---

146* *Mitscherlich E.* Lehrbuch der Chemie. 4. Aufl., B., 1844, Bd. 1, S. 565.
147* 5,45 мм.
148* 8,72 мм.
149* 3,27 мм.
150* 1/32 кг.

⟨Таблица 1⟩

| Температура, °C | Давление, атм |
|---|---|
| 6,8 | 0,664 |
| 13,7 | 0,691 |
| 14,2 | 0,671 |
| 15,5 | 0,684 |
| 22 | 0,721 |
| 32 | 0,716 |
| 36 | 0,746 |

⟨Таблица 2⟩

| Температура, °C | $D$ наблюденное | $D$ вычисленное |
|---|---|---|
| 6,8 | 0,664 | 0,668 |
| 13,7 | 0,691 | 0,684 |
| 14,2 | 0,671 | 0,686 |
| 15,5 | 0,684 | 0,689 |
| 22 | 0,721 | 0,704 |
| 32 | 0,716 | 0,728 |
| 36 | 0,746 | 0,737 |

Хотя, как мы увидим далее, сила, с которой сульфат натрия действует на воду, в несколько тысяч раз [151*] больше той, которую указывает Мичерлих, мы все-таки можем констатировать, что величина этой силы связана с понижением упругости, которым пользовался этот химик.

Нашей исходной точкой будет притяжение воды раствором соли, или, если угодно, сродство такого раствора к воде. Это притяжение было непосредственно измерено Пфеффером в приборе [152*], который мы опишем в общих чертах. Раствор соли вводится в пористый сосуд, стенка которого путем специальной обработки сделана непроницаемой для изучаемой соли, в то время как вода может проходить через нее. Когда этот прибор помещают в чистую воду, то происходит хорошо известное явление осмоса, т. е. вода проникает в сосуд через пористую стенку в силу притяжения ее раствором соли. Это перемещение воды вызывает повышение давления в закрытом сосуде, который должен быть весь заполнен раствором, за исключением только столбика воздуха небольшого диаметра, который используется как закрытый манометр во время проникновения воды в сосуд. Таким образом, через некоторое время устанавливается равновесие, поскольку давление в сосуде все более и более препятствует проникновению воды и наконец делает его невозможным. Тогда с помощью манометра отсчитывают давление в сосуде и измеряют таким образом сродство раствора соли к воде. Результаты, помещенные в табл. 1, были получены таким путем с раствором, содержащим 1% тростникового сахара.

Этот экспериментальный метод приведет к выяснению величины сродства сульфата натрия к его кристаллизационной воде, а также сродства к воде для некоторых других гидратирующихся веществ, после того как будет установлено соотношение между сродством к воде и вытекающим из него уменьшением максимальной упругости ее паров. Это соотношение выражается следующим уравнением: $D = 10{,}5\ T \ln (S_e/S_z)$,

[151*] Она окажется равной 604 атм.
[152*] *Pfeffer W.* Osmotische Untersuchungen. Leipzig: Engelman, 1877, S. 85.

где $D$ — давление, выраженное в атмосферах, $T$ — абсолютная температура, $S_e$ и $S_z$ — максимальные упругости паров воды и паров раствора соли или какого-либо гидрата.

Для доказательства этого соотношения я беру закрытую кюветку, заполненную частично парами воды ($E$) и частично водой, находящейся в двух отделениях $A$ и $B$, разделенных пористой перегородской ⟨(рис. 25)⟩. По достижении максимальной упругости паров, т. е. по установлении равновесия между водой и ее парами, в $A$ растворяют небольшое количество какой-либо соли. Равновесие тогда нарушается притяжением воды к соли, и оно восстанавливается движением воды из $B$ в $A$. Это движение происходит прямым путем через пористую перегородку и непрямым путем в результате прохождения через $E$ в виде паров. Прямое движение может вызвать давление, которое было измерено в приведенных уже опытах Пфеффера и которое будет выражено в атмосферах через $dD$, в то время как давление, образуемое проникновением паров из $E$ в $A$, изменяется легко: для этого нужно только уменьшить давление этих паров и определить уменьшение, необходимое для прекращения проникновения паров воды в $A$. Совершенно ясно, что такое состояние будет достигнуто, если упругость будет сведена к максимальной упругости солевого раствора, находящегося в $A$; следовательно, давление, заставляющее водные пары проходить из $E$ в $A$, равно уменьшению максимальной упругости, сопровождающей введение соли в $A$; я выражаю это уменьшение в атмосферах через $-dS$. Таким образом, мы видим в результате притяжения воды солевым раствором $A$ возникают две силы, обозначенные соответственно $dD$ и $-dS$, в зависимости от того, действует ли притяжение на жидкую воду в $B$ или на пары воды в $A$; если предположить, что сила, с которой $A$ притягивает одну молекулу воды, не зависит от агрегатного состояния воды, в которой эта молекула находится, то отношение обеих сил притяжения нужно будет приравнять отношению количеств воды в разных объемах, на которые действуют эти силы притяжения, т. е. отношению веса одного литра воды в жидком состоянии, который равен 1 кг, к весу одного литра воды в газообразном состоянии, который равен 0,000806 $S \cdot 273/T = S/4{,}55\ T$ кг. Это заключение выражается следующим соотношением:

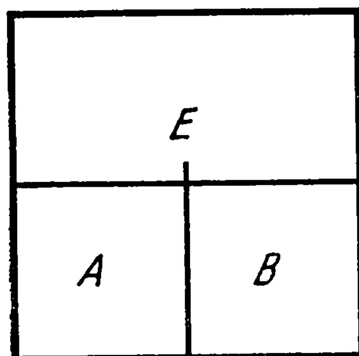


Рис. 25

$$-dS : dD = \frac{S}{4{,}55T} : 1,$$

что приводит при интегрировании к

$$-\ln S = \frac{D}{4{,}55T} + \text{постоянная};$$

постоянная исключается, так как $D$ равно нулю, если $S$ является мак-

симальной упругостью паров воды $S_e$; мы получаем, таким образом,

$$D = 4{,}55T \ln \frac{S_e}{S_z} = 10{,}5T \ln \frac{S_e}{S_z},$$

⟨где⟩ $S_z$ — максимальная упругость воды солевого раствора.

Первым делом надо применить это соотношение к вычислению $D$ в тех случаях, где эта величина уже была определена из непосредственных измерений Пфеффера.

Значение $S_e/S_z$, необходимое для этого вычисления, может быть получено с большой точностью из точки замерзания рассматриваемого солевого раствора; действительно, согласно термодинамике[153*], если точка замерзания водного раствора находится при $-t°$, то имеем $S_e/S_z = 1/(1-0{,}0096\ t)$, следовательно,

$$D = -10{,}5\ T \ln (1 - 0{,}0096t).$$

Значение $t$ для 1%-ного раствора тростникового сахара было найдено равным 0,054[154*]. Таким образом могло быть вычислено $D$; в табл. ⟨2⟩ мы приводим результаты вычисления рядом с экспериментальными данными.

Самоочевидность принципа, на котором основывается полученное соотношение, а также согласие экспериментальных результатов с расчетами оправдывают его применение. Когда нам будет известна максимальная упругость водяных паров этого раствора, это применение сможет привести нас к выяснению силы, с которой водный раствор притягивает воду; но применение не ограничивается только солевым раствором, оно распространяется также на жидкие или твердые гидраты, потому что равенство максимальных упругостей какого-либо солевого раствора и какого-либо гидрата влечет за собой равенство сил, с которыми оба эти вещества притягивают воду. Таким образом, мы используем некоторые наблюдения над максимальной упругостью паров воды гидратов солей и паров самой воды для определения в атмосферах силы, с к о т о р о й с о л и, о которых идет речь, у д е р ж и в а ю т с в о ю к р и с т а л л и з а ц и о н н у ю в о д у, и ответим таким образом на вопрос, который поставил Мичерлих в 1844 г.

Вычисленные значения ⟨(табл. 3)⟩ указывают, что если в прибор Пфеффера ввести сульфат натрия после частичного удаления из него кристаллизационной воды, то соль будет восстанавливать потерянную ею воду через пористую перегородку и при 9° давление в 604 атм будет необходимым и достаточным для прекращения проникновения воды. Понятно, что вследствие того, что рассматриваемое вещество находится в твердом состоянии, прямой опыт не может быть проведен обычным способом.

---

153* *Guldberg C.*— C. r. Acad. Sci., 1870, t. 70, p. 1349.
154* *Raoult F.*— Ibid., 1882, t. 94, p. 1517.

⟨Таблица 3⟩

| Соль | Температура, °C | $D = 10{,}5 \ln \frac{S_e}{S_z}$, ⟨атм⟩ | Соль | Температура, °C | $D = 10{,}5 \ln \frac{S_e}{S_z}$, ⟨атм⟩ |
|---|---|---|---|---|---|
| $SO_4Na_2 \cdot 10H_2O$ | 9 | 604 [155*] | $SO_4Cu \cdot 5H_2O$ | 50 | 1100 [157*] |
| $SO_4Fe \cdot 7H_2O$ | 25 | 510 [156*] | $SO_4Cu \cdot 3H_2O$ | 50 | 1730 [157*] |
| $SO_4Fe \cdot 7H_2O$ | 65 | 245 [156*] | | | |

## ⟨ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ⟩

## МЕРА РАБОТЫ, КОТОРУЮ МОЖЕТ ПРОИЗВЕСТИ СРОДСТВО. СЛУЧАЙ ОДНОГО СОЛЕВОГО ГИДРАТА. ПЕРЕДВИЖЕНИЕ ВОДЫ МЕЖДУ ДВУМЯ РАЗЛИЧНЫМИ ГИДРАТАМИ СОЛЕЙ. ТОЧКА ПЕРЕХОДА. ОБЩИЙ РЕЗУЛЬТАТ

Сила, названная сродством, была только что определена, правда лишь для частного и простого случая гидратов солей, но высказанный в одном случае принцип можно применять и более широко. Мы попытаемся теперь выработать более общую точку зрения, рассматривая не силу, названную сродством, а работу, которую эта сила может произвести.

Исходной точкой здесь также будет частный случай — изучение гидратов солей, и мы вычислим работу, которую могут произвести определенные уже выше сродства. Представим себе для этого молекулярное количество сульфата меди, выраженное в килограммах (249 кг для $SO_4Cu \cdot 5H_2O$), и отнимем от него, посредством воздушного насоса, одну молекулу воды, т. е. 18 кг. Согласно приведенным выше опытам Паро, известно, что максимальная упругость воды над солью поддерживается абсолютно постоянной; это значит, что отнимаемая от сульфата меди вода притягивается солью от начала до конца с той же силой, определенной нами в 1100 атм. Следовательно, если в прибор Пфеффера ввести остаток $SO_4Cu \cdot 4H_2O$, то 18 кг воды, проникая через пористую перегородку, были бы способны произвести посредством сродства, действующего на эту воду, работу $A$, выраженную в килограммометрах:

$$A = 1100 \times 10\,333 \times 18/1000 = 204\,600.$$

Чтобы выразить эту работу в калориях, надо разделить полученную величину на 423, что дает 484.

Если теперь подойти к проблеме, решение которой уже дано для частного случая, с общей точки зрения, то результат приобретает исключительно простой вид; действительно, если $D$, о которой идет речь,

---

155* Вычислено по наблюдениям, приведенным Мичерлихом.
156* По данным Видемана: J. prakt. Chem. N. F., 1874, Bd. 117, Bd. 9, S. 355.
157* По данным Паро: De Pomp-Barometer, p. 52.

выражается следующей формулой:

$$D = 4{,}55T \ln \frac{S_e}{S_z},$$

то работа $A$, которую эта сила производит при перемещении 18 кг воды, сводится, если выразить ее в калориях, к

$$A = \frac{D}{423} 10\,333 \frac{18}{1000} = 2T \ln \frac{S_e}{S_z}.$$

Рассмотрим теперь немного более сложный химический процесс и предположим, что, например, соль $SO_4Fe \cdot 6H_2O$, вместо того чтобы захватывать свободную воду, захватывает ее из другой водной соли, например $SO_4Mg \cdot 7H_2O$.

В этом случае можно предвидеть, что перемещение воды сможет совершиться только в том случае, если максимальная упругость воды в соли $SO_4Fe \cdot 7H_2O$ меньше соответствующей максимальной упругости сульфата магния. Это осуществляется, например, при 40,2°; при этой температуре максимальные упругости воды в сульфате железа и магния соответственно равны 40,1 и 46,3 мм[158*]. Если это установлено, то сила $D$, производящая перемещение воды, может быть определена; действительно, эта сила равна разности тех сил, с которыми каждый из двух сульфатов удерживает кристаллизационную воду, следовательно, имеем

$$D = 4{,}55T \left( \ln \frac{S_e}{S'_z} - \ln \frac{S_e}{S''_z} \right) = 4{,}55T \ln \frac{S''_z}{S'_z},$$

$S'_z$ и $S''_z$ соответственно относятся к солям железа и магния. Подставляя приведенные значения, получаем 205 атм.

Зная силу, мы можем узнать и работу, затрачиваемую ею на перемещение 18 кг воды; для этого нужно умножить силу на 10 333 (18/1000). В результате получится 38 130 кгм. Разделив на 423, получим примерно около 90 калорий.

Выражая же производимую работу ($A$) в калориях, мы получим в общем случае довольно простую формулу, вытекающую непосредственно из предшествующего:

$$A = 2T \ln (S''_z / S'_z).$$

Теперь нужно ввести в предыдущие рассуждения понятие точек перехода. Я воспроизвожу для этого наблюдения Видемана[159*] над максимальной упругостью воды в сульфатах железа и магния при различных температурах (табл. 4).

Из этих наблюдений следует, что при 40,2° упругость сульфата магния больше, а при 60°, наоборот, меньше, чем упругость сульфата железа, в то время как при 50,4° перемещение воды в смеси $SO_4Fe \cdot 6H_2O$ и $SO_4Mg \cdot$

---

[158*] J. prakt. Chem., 1836, Bd. 9, S. 345, 350.

[159*] Ibid., S. 338. Последующие исследования (Wiedemann's Ann., 1882, Bd. 17, S. 561) могут изменить приведенные данные, но не влияют на вытекающий из них принцип.

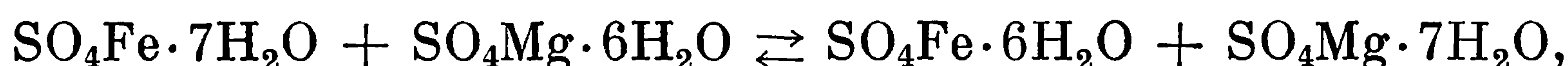
⟨Таблица 4⟩

| Температура, °C | $SO_4Fe\cdot 7H_2O$ ($S'_z$) | $SO_4Mg\cdot 7H_2O$ ($S''_z$) |
|---|---|---|
| 40,2 | 40,1 | 46,3 |
| 50,4 | 77 | 77 |
| 60 | 131,3 | 122,5 |

⟨Таблица 5⟩

| Температура, °C | D, атм | A, кгм | A, кал |
|---|---|---|---|
| 40,2 | +205 | +38 130 | +90 |
| 50,4 | 0 | 0 | 0 |
| 60 | —105 | —19 530 | —46 |

$\cdot 7H_2O$ будет происходить в сторону соли железа, образуя таким образом $SO_4Fe\cdot 7H_2O$ и $SO_4Mg\cdot 6H_2O$; наоборот, выше этой температуры в смеси $SO_4Fe\cdot 7H_2O$ и $SO_4Mg\cdot 6H_2O$ перемещение будет происходить в обратном направлении, образуя таким образом первоначальную смесь; наконец, при температуре 50,4° обе системы будут находиться в равновесии. Мы видим, что в равновесии, выражаемом следующим символом:



$$SO_4Fe\cdot 7H_2O + SO_4Mg\cdot 6H_2O \rightleftarrows SO_4Fe\cdot 6H_2O + SO_4Mg\cdot 7H_2O,$$

имеется точка перехода, находящаяся при 50,4°. Ниже температуры 50,4° равновесие будет соответствовать левой стороне, выше этой температуры — правой стороне, в то время как только при 50,4° равновесие будет иметь место при одновременном наличии противостоящих систем.

Пользуясь предыдущими результатами, можно вычислись в приведенном случае силу $D$, производящую при различных температурах превращение второй системы в первую; эта сила выражается полученной формулой

$$D = 4{,}55T \ln (S''_z/S'_z),$$

работа ($A$), выраженная в килограммометрах, которую эта сила может произвести при перемещении 18 кг воды, т. е. при превращении второй системы в первую (в выбранных единицах), получается тогда при умножении $D$ на 10 333 (18/1000), в то время как, переводя в калории, мы приходим к уже известной величине: $A = 2T \ln (S''_z/S'_z)$.

В табл. ⟨5⟩ приведены результаты.

Следовательно, при температуре 50,4° (иначе говоря, в точке перехода) разность сродств в двух системах (т. е. сродство, производящее превращение), переходя через нуль, меняет знак; то же самое происходит для работы, производимой этой силой.

Остается сделать только один шаг, чтобы прийти к общему заключению, приведенному вначале, т. е. учесть теплоту, выделяющуюся при превращении; положим ее равной $q$ калориям при превращении молекулярного количества второй системы, выраженного в килограммах, в первую.

Согласно предшествующему, точка перехода смеси сульфатов характеризуется равенством максимальных упругостей кристаллизационной воды обеих солей. Эта максимальная упругость изменяется с температурой по следующему соотношению:

$$d \ln C/dT = q/2T^2,$$

⟨где⟩ $C$ — концентрация паров воды при максимальной упругости; $q$ — тепло, которое выделяется при соединении соли с 18 кг воды в газообразном состоянии, не считая внешней работы.

Чтобы применить это соотношение к двум случаям, которые представляют соль железа и соль магния, нужно только различать в соответствующих формулах находящиеся в них величины. Примем, следовательно:

а. Для сульфата закиси железа:

$$d \ln C'/dT = q'/2T^2,$$

$q'$ — теплота, выделяющаяся при следующем превращении:

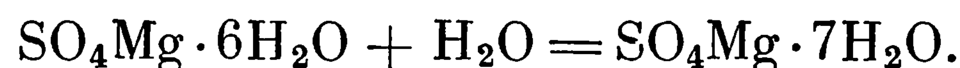


$$SO_4Fe \cdot 6H_2O + H_2O = SO_4Fe \cdot 7H_2O.$$

б. Для сульфата магния:

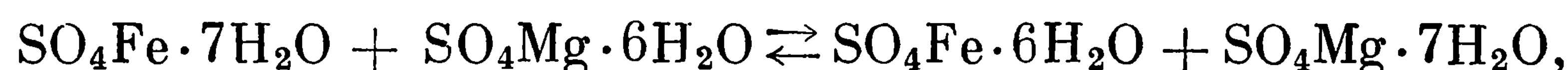
$$d \ln C''/dT = q''/2T^2,$$

$q''$ — теплота, выделяющаяся при следующем превращении:



$$SO_4Mg \cdot 6H_2O + H_2O = SO_4Mg \cdot 7H_2O.$$

Отметим, что выделяющиеся теплоты $q''$ и $q'$ относятся к превращению второй системы в первую в рассматриваемом равновесии



$$SO_4Fe \cdot 7H_2O + SO_4Mg \cdot 6H_2O \rightleftarrows SO_4Fe \cdot 6H_2O + SO_4Mg \cdot 7H_2O,$$

обозначая через $q$ теплоту, выделяющуюся при этом химическом процессе, имеем $q = q' - q''$. Следовательно, получаем

$$\frac{d \ln (C''/C')}{dT} = - \frac{q}{2T^2},$$

уравнение, которое возможно проинтегрировать, так как $q$ — теплота, сопровождающая взаимное превращение твердых веществ, очень мало изменяется с температурой. Это интегрирование приводит к соотношению

$$\ln \frac{C''}{C'} = \frac{q}{2T} + \text{постоянная},$$

из которого исключают константу, принимая во внимание, что при абсолютной температуре точки перехода ($P$) имеет место равенство $C''$ и $C'$, что приводит к

$$0 = q/2P + \text{постоянная},$$

следовательно,

$$\ln \frac{C''}{C'} = \frac{q}{2T}\left(\frac{P-T}{P}\right).$$

Отметим, наконец, что отношение концентраций равно отношению давлений:

$$C''/C' = S_z''/S_z',$$

и, введя теперь работу сродства, выраженную в калориях:

$$A = 2T \ln \frac{S''_z}{S'_z},$$

получаем выражение, приведенное вначале:

$$A = q\left(\frac{P-T}{P}\right),$$

которое можно выразить следующим образом: «Работа, выраженная в калориях, которую может произвести сродство при химическом превращении, равна теплоте, выделяющейся при этом превращении, деленной на абсолютную температуру точки перехода и умноженной на разность между значениями точки перехода и рассматриваемой температуры».

Приведенный результат был получен путем измерения силы, производящей химическое превращение, и последующего вычисления работы, которую эта сила совершает. Мы шли этим путем, несмотря на то что он длинен, для того чтобы вскрыть идентичность введенного нового понятия сродства с тем понятием, которое принято в науке.

В связи с этим результатом, мне кажется более правильным рассматривать дальше не саму силу, но изучать работу, которую она может совершать. Мы увидим, что эта работа абсолютно идентична указанной, каким бы способом ни использовалось превращение для ее получения, только бы этот способ был обратимым. Это значит, что этот способ должен не только позволять производить работу в течение превращения, но также и осуществлять это превращение в противоположном направлении за счет затраты такой же самой работы.

Предположим, что гидратированная соль с большей упругостью паров $S''_z$, т. е. $SO_4Mg + 7H_2O$ [36] при 40,2°, теряет (на молекулярное количество, выраженное в килограммах) 18 кг воды в парообразном состоянии при максимальной упругости $S''_z$ и что она таким образом подымает в цилиндре, в котором находится соль, поршень, нагруженный так, чтобы создавалось давление $S''_z$. Предположим затем, что при постоянной температуре, равной 40,2°, пары воды будут расширяться до тех пор, пока их упругость не станет равной $S'_z$, т. е. максимальной упругости кристаллизационной воды соли $SO_4Fe + 7H_2O$; в этой второй фазе поршень оказывает давление, которое в каждый момент равно упругости паров и которое, следовательно, уменьшается по мере того, как происходит расширение. Предположим, наконец, что при таком положении вещей находящаяся в цилиндре соль $SO_4Mg + 6H_2O$ замещается эквивалентным количеством соли $SO_4Fe + 6H_2O$, так что пары воды будут теперь находиться в контакте с сульфатом; тогда поршень может опускаться, производя давление $S'_z$ до тех пор, пока 18 кг водных паров не будут связаны в форме $SO_4Fe + 7H_2O$.

Это изменение, проведенное в три фазы, привело к химическому превращению



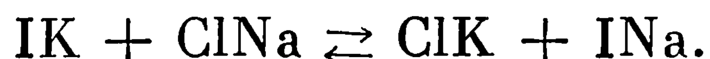
$$SO_4Mg \cdot 7H_2O + SO_4Fe \cdot 6H_2O = SO_4Mg \cdot 6H_2O + SO_4Fe \cdot 7H_2O,$$

причем этот химический процесс использовали для того, чтобы произвести работу и, что является основным, способ, который применяется при этом, был обратимым: можно было бы произвести противоположное превращение, нагружая поршень тем же грузом, во всех фазах его движения.

Вычисление упрощается тем, что работа, произведенная в первой фазе, равна работе, поглощенной в третьей фазе; следовательно, нужно обратить внимание только на работу, произведенную расширением 18 кг водяных паров при 40,2° при уменьшении давления от $S''_z$ до $S'_z$. Эта работа, выраженная в калориях, будет равна $2T \ln(S''_z/S'_z)$, значение, абсолютно идентичное найденному ранее.

Отождествление работы сродства (принимая определения, приведенные для последнего) с работой, которую производит превращение, если оно совершается обратимо, позволяет приступить к проблеме работы сродства в общем случае.

Рассмотрим для этого какой-либо случай превращения конденсированных систем, хотя бы случай, выражаемый следующим символом:



$$IK + ClNa \rightleftarrows ClK + INa.$$

Пусть $P$ — абсолютная температура точки перехода, и допустим, что ниже $P$ первая из этих двух систем заменяет вторую с выделением $q$ калорий.

Мы можем провести тогда цикл следующих обратимых превращений.

Исходим из первой системы при температуре точки перехода. Превращение при этой температуре происходит с поглощением $q$ калорий; образовавшаяся таким образом вторая система охлаждается до температуры $T$, при которой она превращается в обратном направлении[160*], производя обратимым путем работу сродства $A$ и выделяя, следовательно, $q - A$ калорий; затем опять повышают температуру, чтобы вернуться к первоначальному состоянию. Поскольку цикл произведенных превращений может быть проведен в противоположном направлении, иначе говоря, если он обратим, то, согласно термодинамике, мы для любого случая будем иметь следующее соотношение между $q$ и $q - A$:

$$q/(q - A) = P/T,$$

что приводит к нашему старому соотношению

$$A = q\left(\frac{P' - T}{T}\right).$$

---

[160*] Выполнение зависит от характера рассматриваемого случая: два способа были уже указаны ⟨(часть третья разд. IV)⟩, мы покажем еще два других ⟨(части 4 и 5 разд. IV)⟩.

Отметим, что в различных способах, которые привели к полученным результатам, имеется только одно предположение, которое не осуществляется полностью во всех случаях, а именно предположение о независимости $q$ от температуры, или, что то же самое, о равенстве удельных теплоемкостей обеих систем. На самом деле большей частью различие теплоемкостей либо весьма мало, либо совсем отсутствует и в последующих применениях в случае необходимости это будет учитываться.

## ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

### ПРИМЕНЕНИЯ. РАБОТА СРОДСТВА ПРИ АБСОЛЮТНОМ НУЛЕ. ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ ЭТОЙ РАБОТЫ. СМЕЩЕНИЕ ТОЧЕК ПЕРЕХОДА. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТОЧКИ ПЕРЕХОДА МОДИФИКАЦИЙ СЕРЫ

Первое следствие, вытекающее из полученного соотношения

$$A = q\left(\frac{P-T}{P}\right),$$

касается величины работы, которую может произвести сродство при абсолютном нуле. В данном случае имеем

$$A = q,$$

это значит, что при таких условиях работа, которую превращение может произвести, равна выделяющейся при превращении теплоте. Следовательно, при абсолютном нуле превращение может совершаться двумя различными способами: во-первых, выделяя количество тепла $q$ в калориях без совершения работы и, во-вторых, производя работу $q$ без выделения тепла.

Это заключение наряду с приведенным (в части четвертой разд. III) позволяет предвидеть, что принцип максимальной работы является точным при абсолютном нуле; при этих условиях выделяемая теплота действительно измеряет работу сродства, и, следовательно, знак ее указывает на направление, в котором совершится превращение. Как только повышается температура, положение вещей сразу меняется: работа сродства представляет собой лишь часть выделяющейся теплоты; сохраняется только равенство знаков обеих величин вплоть до точки перехода, где работа сродства обращается в нуль, чтобы далее приобрести обратный знак. Это изменение знака соответствует изменению направления, в котором будет совершаться превращение: это направление тогда является противоположным тому, которое бы следовало ожидать, учитывая выделяющуюся теплоту. Таким образом, пользуясь словами Бертло, в точке перехода имеет место переход от принципа максимальной работы к принципу минимальной работы.

Предшествующие рассуждения и последующие количественные применения гораздо легче проследить, если пользоваться графическим ме-

тодом для изображения работы сродства (рис. 26). Будем откладывать работу сродства по линии *OA* и соответствующую температуру по линии *OT*. Найдем на линии две точки, одна из которых будет соответствовать абсолютному нулю, другая — точке перехода.

В первом случае имеем

$$A = q,$$

таким образом, можно взять ⟨отрезок⟩ $O_q$ равным выделяющейся теплоте. В частном случае, который мы рассматривали:



$$SO_4Fe \cdot 6H_2O + SO_4Mg \cdot 7H_2O = SO_4Fe \cdot 7H_2O + SO_4Mg \cdot 6H_2O,$$

соответствующая величина равна 2860.

Затем в точке перехода имеем

$$A = 0,$$

таким образом, нужно положить *OP* равным абсолютной температуре точки перехода; для данного случая это будет 273+50,4.

Прямая *qP* представляет тогда собой работу сродства. Чтобы найти соотношение между работой сродства и выделяющейся при реакции теп-

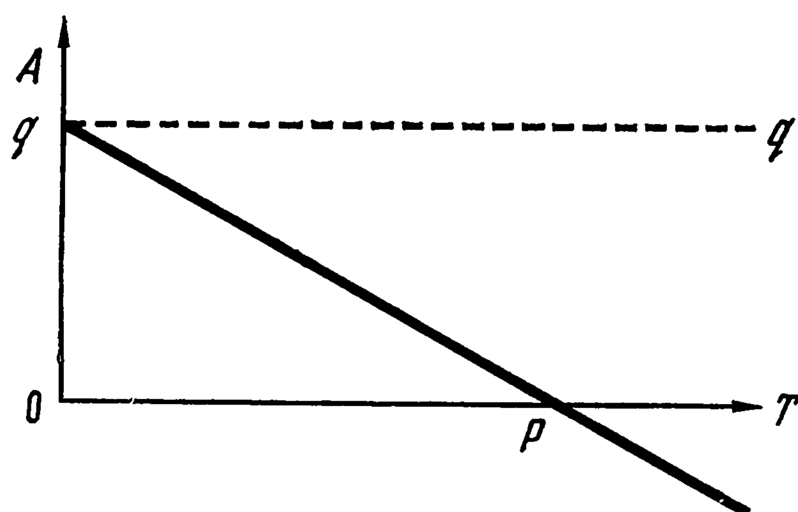



Рис. 26

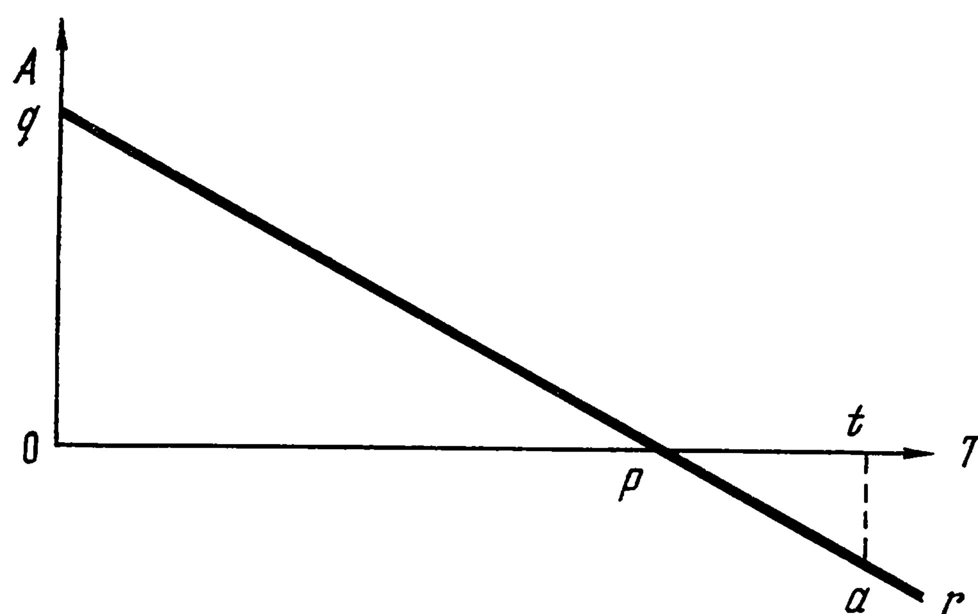



Рис. 27

лотой, мы представим эту последнюю линией *qq*, параллельной *OT*, так как эта теплота совсем не меняется или меняется очень незначительно с температурой. Из рисунка непосредственно видно, что *A* и *q* до *P* имеют одинаковые знаки, в то время как выше этой температуры имеет место обратное.

Смещение точки перехода под действием давления, исследованное в моей лаборатории Райхером [161*], очень просто укладывается в разработанную нами схему. Я приведу результаты его опытов.

Точка перехода в равновесии

Ромбическая сера ⇄ Моноклинная сера

находится при 95,6°, так что выше этой температуры ромбическая сера с увеличением объема превращается в моноклинную. Райхер восполь-

---

161* *Reicher L. Th.* De temperatuur der..., blz. 91.

зовался этим увеличением объема, чтобы за счет стремления к превращению, иными словами, за счет разности сродства, произвести обратимую работу. Он нашел, что давление 12 атм, произведенное угольной кислотой в закрытом приборе, в точности уравновешивает это стремление при 96,2° и что при этих условиях превращение в моноклинную серу происходит только выше этой температуры, в то время как ниже этой температуры будет происходить обратное; иными словами, при увеличении давления на 12 атм точка перехода поднимается на 0,6°.

Рис. 27 указывает, какую работу может произвести упомянутое стремление к превращению при данной температуре: эта работа изображается продолжением прямой $qP$ по другую сторону точки перехода; отсчитаем таким образом 0,6, пусть это будет $Pt$ направо от точки $P$, и восстановим перпендикуляр в $t$. Работа, которую нужно найти, изобразится тогда линией $at$. Отсюда следует $Pt/OP = at/Oq$. Это выражение абсолютно идентично формуле Клаузиуса

$$\frac{dT}{dp} = 10\,333\,\frac{T(\sigma - \tau)}{424r},$$

которая также выражает результаты исследований Райхера.

Действительно, $dT$ выражает разность между точками перехода при нормальном давлении и при давлении, которое превосходит выраженное в атмосферах нормальное давление на $dp$; следовательно,

$$dT = Pt,$$

⟨где⟩ $T$ обозначает абсолютную температуру точки перехода:

$$T = OP.$$

Величина $\sigma - \tau$ представляет собой выраженное в ⟨кубических метрах⟩ увеличение объема, сопровождающее превращение 1 кг ромбической серы в моноклинную серу, $r$ — теплота, поглощаемая при этом превращении, если оно происходит без совершения работы. Тогда имеем

$$\frac{10\,333}{424}(\sigma - \tau)\,dp : r = at : Oq.$$

Следовательно, имеет место полная идентичность, что и следовало ожидать.

Предшествующее упрощает доказательство соотношения

$$A = q\left(\frac{P - T}{P}\right).$$

Оно основывалось на рассмотрении цикла обратимых превращений, в одном из которых теплота поглощалась в точке перехода, в то время как в другом сродство производило обратимую работу при другой температуре. Трудность этого доказательства, как мне кажется, заключается в способе, которым сродство должно производить работу; два примера уже были приведены, я приведу теперь третий, имеющий весьма общее значение; он выводится из предшествующего. Во всех случаях, где

превращение конденсированных систем сопровождается изменением объема, каким бы незначительным оно ни было, можно использовать превращение, сопровождаемое расширением, чтобы поднять посредством его поршень, снабженный грузом, уравновешивающим стремление к превращению, и произвести таким образом обратимую работу посредством разности сродств. Преодолев это затруднение, мы можем непосредственно пользоваться предыдущим выводом.

Остается рассмотреть еще один случай. Графическое выражение, которым мы только что пользовались и которое используется для анализа равновесия конденсированных систем, вообще, применимо, следовательно, и к более простым случаям, например к явлениям затвердевания и плавления. Так на рис. 26 прямая $qP$ представляет собой работу, которую может произвести стремление к плавлению и затвердеванию, если $Oq$ обозначает скрытую теплоту затвердевания и $OP$ — абсолютную температуру точки плавления.

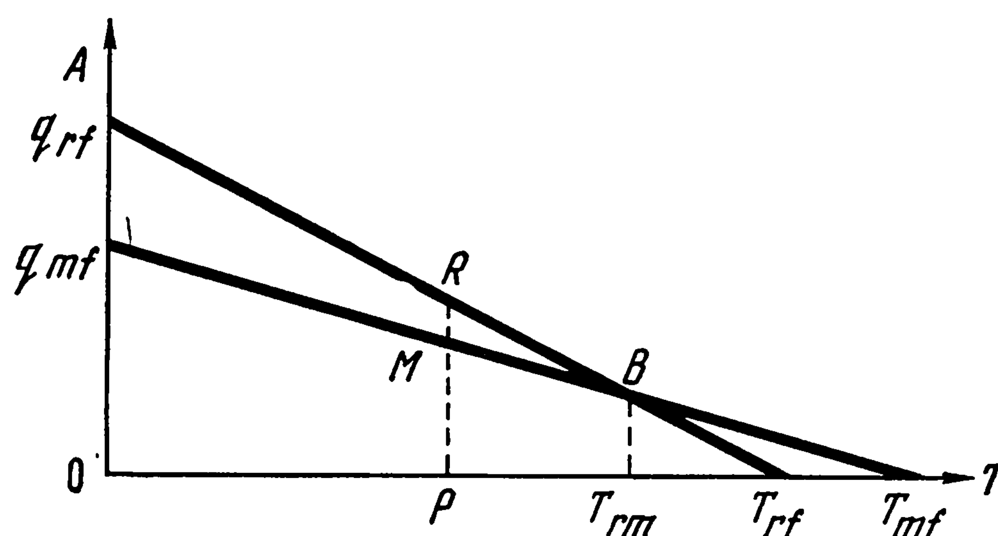


Рис. 28

Однако ограничение, связанное в случае химического процесса с изменением $q$ с температурой, имеет здесь большее значение, потому что различие удельных теплот твердых и жидких веществ является более значительным. Отсюда следует, что прямая $qP$ представляет истинное положение вещей только вблизи $P$; поэтому в проводимом анализе мы будем лишь немного удаляться от этой точки.

В этом случае речь идет о вычислении температуры точки перехода при аллотропическом превращении серы. Изобразим для этого на рис. 28 работу, которую может произвести затвердевание и плавление двух модификаций серы; отложим, следовательно, по линии $OA$ теплоты $q_{mf}$ и $q_{rf}$, выделяющиеся при затвердевании расплавленной серы в виде моноклинной и ромбической серы; отложим далее по $OT$ абсолютные температуры точек плавления в обоих случаях, пусть это будет $T_{mf}$ и $T_{rf}$, прямые $q_{rf}$, $T_{rf}$ и $q_{mf}$, $T_{mf}$ представляют тогда интересующую нас работу. Восстанавливая в какой-либо точке $P$ линии $OT$ перпендикуляр, мы видим, что расстояния $PM$ и $PR$ представляют собой работы, которые соответственно может произвести затвердевание расплавленной серы в виде моноклинной или ромбической серы; следовательно, отрезок $RM$ является работой, которую может произвести при этих условиях превращение моноклинной серы в ромбическую. Мы видим, что вследствие существования точки пересечения $B$ работа при соответствующей температуре $T_{rm}$ меняет знак и что при этой температуре она равна нулю; эта характерная особенность отличает точку перехода двух аллотропических модификаций серы.

Отсюда получаем следующие соотношения [37]:

$$T_{rf} - T_{rm} : T_{rf} = BT_{rm} : q_{rf} \quad \text{и} \quad T_{mf} - T_{rm} : T_{mf} = BT_{rm} : q_{mf},$$

следовательно,

$$\frac{T_{rf} - T_{rm}}{T_{mf} - T_{rm}} : \frac{T_{rf}}{T_{mf}} = 1 : \frac{q_{rf}}{q_{mf}},$$

откуда

$$T_{rm} = \left(\frac{q_{rf}}{q_{mf}} - 1\right) \Big/ \left(\frac{q_{rf}}{q_{mf}} \frac{1}{T_{rf}} - \frac{1}{T_{mf}}\right).$$

Представляя известные нам значения

$$q_{rf}/q_{mf} = 0{,}19/0{,}15; \quad T_{rf} = 273 + 114{,}5; \quad T_{mf} = 273 + 120,$$

получаем $T_{rm} = 273 + 95{,}2$; это значит, что точка перехода находится, согласно вычислению, при 95,2°; опыты Райхера дали результаты 95,6°. Я напоминаю, что другой упрощенный расчет (⟨часть третья разд. IV⟩) дал цифру 96,3°.

## ЧАСТЬ ПЯТАЯ

## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РАБОТА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ[38]

Исходя из предыдущего, работа, которую при химическом превращении может произвести сродство, определяется следующим уравнением:

$$A = q\,\frac{P - T}{P}.$$

Величина произведенной работы не зависит от способа, которым химическое превращение совершает эту работу, лишь бы происходящее изменение было обратимым.

Так, мы видим, что требуемое приведенным уравнением количество работы было произведено тремя различными способами. В первый раз эта работа была проведена в осмотическом приборе Пфеффера посредством жидкой воды, переходящей от сульфата железа с 7 молекулами воды к сульфату магния с 6 молекулами кристаллизационной воды. Во второй раз — при этом же превращении посредством паров воды в цилиндре, снабженном поршнем. И, наконец, в третий раз — посредством использования увеличения объема, сопровождающего аллотропическое превращение серы.

Теперь нам нужно отметить еще четвертую форму осуществления этой работы все в том же количестве, а именно электричество.

Для этого, чтобы идентифицировать электрическую работу, которую может произвести химическое превращение, с работой, которую это превращение производило при уже описанных условиях, нужно только отметить, что случай химического превращения,

производящего электрическую работу, также относится к категории обратимых изменений[162*].

Мы знаем действительно, что, с одной стороны, химическое превращение может произвести гальванический ток; с другой — под действием тока это превращение может совершаться в обратном направлении; наконец, в обоих этих случаях имеет место равенство электродвижущих сил, с одной стороны, получающихся при превращении, с другой — прилагаемых извне для совершения превращения в обратном направлении.

Эти соображения немедленно приводят к тому, чтобы видеть в приведенной выше формуле, вернее в значении $A$, выражение электрической работы, которую может произвести химическое превращение.

Произведем для большей ясности следующий цикл превращений. В точке перехода ($P$) совершается превращение единицы системы; при этом поглощается теплота в количестве $q$ калорий; затем понижают температуру от $P$ до $T$. При этой пониженной температуре превращение совершается в обратном направлении, причем на этот раз превращение осуществляется в вольтовом столбе так, чтобы произвести гальванический ток, т. е. электрическую работу, выражаемую в калориях через $A$; следовательно, в то же время количество калорий $q - A$ выделится в виде тепла. Затем, повышая температуру от $T$ до $P$, возвращаются к первоначальному состоянию.

Этот цикл превращений является обратимым: можно начинать с охлаждения первоначальной системы от температуры $P$ до температуры $T$; затем произвести превращение с помощью гальванического тока, совершающего электрическую работу $A$ (в то же время будет происходить поглощение тепла в количестве $q - A$ калорий). Затем после повышения температуры от $T$ до $P$ произойдет превращение в обратном направлении с выделением $q$ калорий.

Так как описанные превращения являются обратимыми, то, согласно термодинамике, должно иметь место следующее соотношение: $q / (A - q) = P / T$, откуда следует

$$A = q\,\frac{P - T}{P},$$

что является не чем иным, как приведенным вначале уравнением.

Полученный результат упрощается, если принять специальные единицы, указанные в главе второй части первой разд. I, единицей системы, т. е. тем количеством, к которому относится $A$, является молекулярное количество, выраженное в килограммах. Таким образом, электрическая работа, произведенная при превращении одной единицы, пропорциональна электродвижущей силе гальванического тока порождаемого превращения. Следовательно, $A$ выражает не что иное, как электродвижущую силу этого тока в калориях. Таким образом, полученный результат приобретает следующий вид: «Электродвижущая сила ($A$), которую может создать превращение, равна теплоте превращения ($q$), деленной на абсолютную

162* *Helmholtz H.*— Sitzungsber. kgl. preuss. Akad., 1882, S. 823.

⟨Таблица 6⟩

| Химическое превращение | Выделенная теплота ($q$) | Электродвижущая сила ($A$) |
|---|---|---|
| $2Ag + Cl_2$ | 117 500 | 97 000 |
| $2Cu + Cl_2$ | 131 600 | 99 200 |
| $2Ag + Br_2$ | 90 800 | 85 000 |

температуру точки перехода ($P$) и умноженной на разность этой последней и температуры $T$».

Поскольку электродвижущая сила отождествляется таким образом с работой сродства, ясно, что графическое изображение работы сродства, приведенное на рис. 26, применимо также и к электродвижущей силе.

Меня сильно удивили полученные результаты и вытекающие из них последствия. В самом деле, работы, посвященные электричеству, известные мне до полученных мной заключений, отождествляли электродвижущую силу с выделяемой теплотой, т. е. в них принималась формула

$$A = q$$

вместо найденного выражения

$$A = q\frac{P-T}{P}.$$

Более того, последние работы Томсена [163*] подчеркивают равенство приведенных величин ($A$ и $q$); совсем недавно Бертло [164*] пошел в этом направлении еще дальше, определяя электродвижущие силы посредством теплоты, выделяемой химическим превращением, которое ее производит.

Серьезное затруднение, с которым, казалось мне, здесь сталкивался полученный результат, исчезло при рассмотрении ряда опубликованных физических работ; я действительно нашел, что Браун [165*] пришел к установлению неидентичности электродвижущей силы выделяемой теплоте как теоретическим путем, так и на основании ряда опытов; в качестве примера приведу следующую таблицу [166*] ⟨(табл. 6)⟩.

Что касается экспериментального подтверждения найденного соотношения

$$A = q\frac{P-T}{P},$$

то отмечу, что оно указывает на изменение, которое испытывает электродвижущая сила при изменении температуры:

$$dA/dT = -q/P,$$

соотношение, которое мы обнаруживаем также при рассмотрении рис. 26.

[163*] *Thomsen J.* Thermochemische Untersuchungen. Leipzig, 1883, Bd. 3, S. 479.
[164*] J. Chem. Soc., 1880, vol. 38, p. 100.
[165*] Wiedemann's Ann., 1878, Bd. 5, S. 182; 1882, Bd. 16, S. 561; Bd. 17, S. 593.
[166*] Ibid., S. 633.

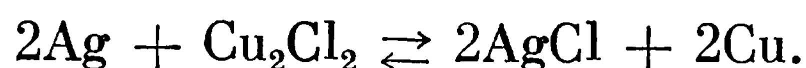
Исключая в этом уравнении с помощью первоначального соотношения величину $P$, получаем следующее выражение:

$$dA/dT = (q - A)/T,$$

выражение, к которому пришел Гельмгольц[167*] и которое было подтверждено опытами Щапского[168*].

Так как электродвижущая сила таким образом связана с явлениями химического равновесия, то мы воспользуемся ее определением для предсказания приведенных выше явлений.

Начнем с предсказания равновесия конденсированных систем, для которого я взял примером случай, выраженный следующим символом:



$$2Ag + Cu_2Cl_2 \rightleftarrows 2AgCl + 2Cu.$$

Исходя из рассуждений, приведенных в части четвертой разд. IV, мы можем сказать, что знак выделяющейся теплоты определяет направление превращения при абсолютном нуле: при этих условиях состоянию равновесия соответствует та из двух систем, которая образуется с выделением тепла. Так как, согласно табл. 6, образование первой системы сопровождается выделением тепла в количестве 131 600—117 500, т. е. 14 100 кал, то эта система при абсолютном нуле и образуется за счет второй системы.

При нормальной температуре положение вещей несколько иное. Выделяющаяся теплота не является больше работой, которую может произвести превращение, и, следовательно, она не может более служить для предвидения направления, в котором будет происходить превращение. Искомая работа измеряется теперь электродвижущей силой, производимой превращением, и эта последняя, согласно табл. ⟨6⟩, соответствует 99 200—97 000, т. е. 2200 кал, если первая система образуется из второй. Таким образом, при нормальной температуре первая система соответствует еще состоянию равновесия и превращение произойдет в том же направлении, что и при абсолютном нуле.

Этот перевес первой системы сохраняется до точки перехода, при которой обе системы могут находиться в присутствии друга друга в состоянии равновесия. Только выше этой температуры первая система будет замещаться второй. Следовательно, для того чтобы выяснить положение вещей при любой температуре, необходимо определить эту точку перехода. Для этого можно воспользоваться уже установленным соотношением:

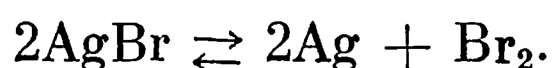
$$A = q\frac{P - T}{P}.$$

Действительно, в этом уравнении неизвестно только $P$ — абсолютная температура точки перехода; исходя из предшествующего, $A$ является электродвижущей силой, которая равна 2200 при абсолютной температуре $T$, скажем, около 273° (электродвижущая сила была определена

[167*] Sitzungsber. kgl. preuss. Akad., 1882, S. 825.
[168*] Wiedemann's Ann., 1883, Bd. 21, S. 209.

при комнатной температуре); наконец, значение $q$ было найдено равным 14 100. Исходя из этих данных, получаем $P = 324$; это значит, что в данном равновесии точка перехода находится при 51° С. Правда, небольшое изменение экспериментальных данных повлекло бы за собой значительное изменение результатов. Как бы то ни было, этот пример указывает, как должно производиться вычисление.

Предшествующее относилось к предсказанию явлений равновесия в случае конденсированных систем; я перейду теперь к гетерогенному равновесию и возьму в качестве примера случай, выражаемый следующим символом:



$$2AgBr \rightleftarrows 2Ag + Br_2.$$

Отметим сначала, что, согласно законам, управляющим этим видом равновесия, при всех температурах будет наблюдаться некоторое максимальное давление брома, которое равно нулю только при абсолютном нуле. Следовательно, в вакууме даже при нормальной температуре бромистое серебро будет терять часть своего брома до тех пор, пока не создастся максимальная упругость, правда слабая, но вполне реальная. На основании предыдущего эту упругость можно определить.

С одной стороны, известна работа, которая может быть произведена при образовании бромистого серебра из металла и жидкого брома; эта работа была определена посредством измерения электродвижущей силы тока, производимого этим химическим процессом. В табл. ⟨6⟩ указано, что полученное значение равняется 85 000.

С другой стороны, если упругость для жидкого брома равна $S_{Br}$ и для бромистого серебра $S_{BrAg}$, то, согласно изложенному в части третьей разд. IV, работа, которая производится при образовании бромистого серебра, выражается следующим соотношением:

$$A = 2T \ln \frac{S_{Br}}{S_{BrAg}}.$$

Для температуры кипения брома 58,6° получаем следующие значения:

$$T = 273 + 58{,}6 \quad \text{и} \quad S_{Br} = 760 \text{ мм},$$

что приводит к

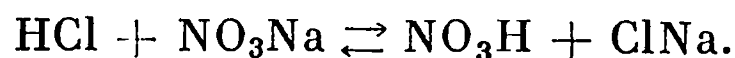
$$S_{BrAg} = 1{,}7 \times 10^{-53} \text{ мм},$$

это значит, что в вакууме бромистое серебро будет разлагаться до тех пор, пока пары брома не достигнут максимальной упругости, которая при температуре 58,6° будет равна $1{,}7 \times 10^{-53}$ мм. Для максимальной упругости хлора над хлористым серебром при комнатной температуре аналогичное вычисление дает

$$S_{ClAg} = 5{,}4 \times 10^{-75} \text{ мм}.$$

## КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ПОНЯТИЙ, ВЕЛИЧИН, ОПРЕДЕЛЕНИЙ, ЕДИНИЦ И СООТНОШЕНИЙ

Мы приводим в алфавитном порядке понятия, которые употреблялись в настоящей работе, предварительно напомнив, что химическое равновесие было выражено в частном случае следующим символом:



$$HCl + NO_3Na \rightleftarrows NO_3H + ClNa.$$

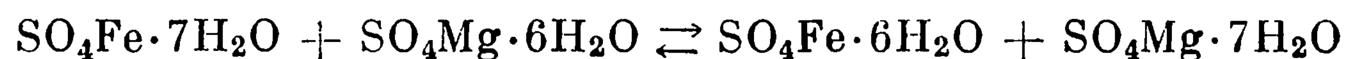
Два состояния вещества, играющих определяющую роль в этих обратимых превращениях, мы обозначим как пёрвую (левая) и вторую (правая) системы.

З а е д и н и ц у с и с т е м ы было принято количество молекулярных весов в ней, выраженное в килограммах; для указанной системы — $121^1/_2$ кг.

### $A$ = СРОДСТВО

Работа, которую единица второй системы может произвести при превращении в первую. Эта работа выражается в калориях и равна электродвижущей силе, которую может произвести превращение в указанном направлении.

Если, например, в равновесии



$$SO_4Fe \cdot 7H_2O + SO_4Mg \cdot 6H_2O \rightleftarrows SO_4Fe \cdot 6H_2O + SO_4Mg \cdot 7H_2O$$

значение $A$ равно +90 (при 40,2°), то это указывает, что превращение смеси 260 кг $SO_4Fe \cdot 6H_2O$ и 246 кг $SO_4Mg \cdot 7H_2O$ в смесь из 278 кг $SO_4Fe \cdot 7H_2O$ и 228 кг $SO_4Mg \cdot 6H_2O$ может произвести работу, эквивалентную 90 кал, или же действию гальванического тока с соответствующей электродвижущей силой.

### $C$ = КОНЦЕНТРАЦИЯ

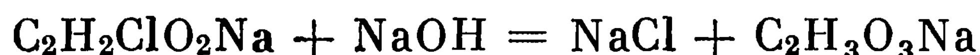
Количество системы, находящееся в 1 м³ и выраженное в единицах, указанных выше. Концентрация, следовательно, равна единице, если единица системы содержится в 1 м³. Например, концентрация системы $C_2H_2ClO_2Na + NaOH$ будет равна единице, если в 1 м³ содержится $116^1/_2$ кг хлорацетата и 40 кг едкого натра.

С помощью обозначений $C_,$ и $C_{,,}$ мы различаем концентрации первой и второй системы.

### $k$ = КОНСТАНТА СКОРОСТИ

Количество, превращающееся за 1 мин, при концентрации, равной единице.

Если, например, в превращении водного раствора



$$C_2H_2ClO_2Na + NaOH = NaCl + C_2H_3O_3Na$$

значение $k$ равно 0,13 (при 100°), то это указывает, что в водном растворе, содержащем $116^1/_2$ кг хлорацетата и 40 кг едкого натра на 1 м³, превращается в минуту (при 100°) 0,13 общего количества, если только начальная концентрация поддерживается прибавлением исчезнувших в превращении веществ.

Обозначениями $k_,$ и $k_{,,}$ мы различаем константы скорости, соответствующие превращению первой системы во вторую и соответственно второй системы в первую.

### $K$ = КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Отношение констант скорости ($k_,$ и $k_{,,}$) обратимых превращений, играющих роль в равновесии.

### $n$ = ЧИСЛО МОЛЕКУЛ

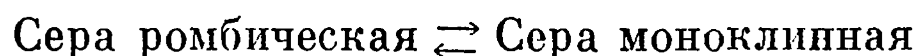
Число молекул, взаимодействие которых необходимо для совершения превращения.

С помощью обозначений $n_,$ и $n_{,,}$ различаются числа, соответствующие обоим противоположным превращениям: первой системы во вторую и второй в первую. Например, в равновесии $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$ $n_, = 2$ и $n_{,,} = 1$.

### $P$ = ТОЧКА ПЕРЕХОДА

Абсолютная температура, при которой в конденсированных системах при внешнем давлении, равном нулю, имеет место равновесие при одновременном присутствии противоположных систем.

Если, например, в равновесии



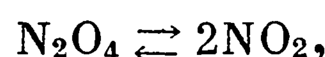
Сера ромбическая $\rightleftarrows$ Сера моноклинная

значение $P$ было найдено равным 368,6, то это значит, что только при абсолютной температуре 368,6°[39] имеет место равновесие при одновременном присутствии обеих кристаллических модификаций серы. Выше и ниже этой температуры в конечном состоянии будет существовать только одна из модификаций.

$q$ = ВЫДЕЛЯЕМАЯ ТЕПЛОТА

Следует напомнить, что $q$ обозначает количество тепла в калориях, выделяющееся при превращении единицы второй системы в первую за вычетом внешней работы.

Если говорится, например, о значении $q$ в равновесии



$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2,$$

то имеется в виду количество калорий, образующихся, если 92 кг $NO_2$ превращаются в 92 кг $N_2O_4$ при постоянном объеме.

$t$ = ВРЕМЯ, МИН;

$T$ = АБСОЛЮТНАЯ ТЕМПЕРАТУРА, °C.

## Соотношения

### Ход химического превращения

| Превращение | Скорость $= -\delta C/\delta t$ | Ход при постоянном объеме |
|---|---|---|
| Мономолекулярное | $kC$ | $\ln\frac{1}{C} = kt +$ постоянная |
| Бимолекулярное | $kC^2$ | $\ln\frac{1}{C} = kt +$ постоянная |
| Тримолекулярное | $kC^3$ | $\ln\frac{1}{C^2} = kt +$ постоянная |
| Многомолекулярное | $kC^n$ | $\ln\frac{1}{C^{n-1}} = kt +$ постоянная |

Влияние температуры на постоянную скорость

$$d\ln k/dt = A/T^2 + B.$$

Гомогенное равновесие

$$K = k_{,}/k_{,,} = C^{n_{,,}}_{,,}/C^{n_{,}}_{,} \quad \text{и} \quad d\ln K/dT = q/T^2.$$

Гетерогенное равновесие — соотношения аналогичны предыдущим:

$$K = C^{n_{,,}}_{,,}/C^{n_{,}}_{,} \quad \text{и} \quad d\ln K/dT = q/2T^2,$$

только $n_{,}$ и $n_{,,}$ относятся лишь к веществам, которые частично не конденсированы.

Работа сродства и электродвижущая сила

$$A = q\,\frac{P - T}{P}.$$

Добавление. К результатам, приведенным в главе пятой части третьей разд. I, я прибавлю постоянные скорости омыления этиловых эфиров, определенные совместно с Райхером.

| Температура, °С | Эфир | Основание | Константа скорости |
|---|---|---|---|
| 10 | Уксусный | Едкий натр | 2,356 |
| 10 | » | Едкое кали | 2,343 |
| 10 | » | Известь | 2,329 |
| 10 | » | Гидрат окиси стронция | 2,248 |
| 10 | » | Едкий барий | 2,178 |
| 10 | » | Аммиак | 0,011 |
| 15 | » | Едкий натр | 3,204 |
| 15 | Пропионовый | » » | 2,815 |
| 15 | Бутиловый | » » | 1,702 |
| 15 | Изобутиловый | » » | 1,731 |
| 15 | Валериановый | » » | 0,613 |
| 15 | Бензойный | » » | 0,842 |

# 2

# ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ ГАЗОВ И РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ [1]

## ВВЕДЕНИЕ

В этой работе рассмотрены важнейшие свойства разбавленных растворов и приведен вывод условий химического равновесия в растворе. Чтобы лучше характеризовать пробел, который стремится заполнить эта работа, я позволю себе в кратких словах набросать современное состояние занимающего нас вопроса [2].

Химическое равновесие, законы которого мы хотим исследовать, есть такое равновесие, которое может устанавливаться при существовании двух состояний вещества, различных по химическим свойствам. Разложение углекислого кальция может служить классическим примером, подтверждающим накопление равновесия в самом деле, это разложение останавливается, не дойдя до конца, когда давление углекислоты достигнет известного предела и когда, следовательно, одновременно будут существовать неразложившаяся известь и продукты ее распада. Мы можем следующим образом записать уравнение подобного равновесия:



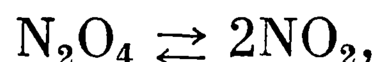
$$CO_3Ca \rightleftarrows CO_2 + CaO,$$

где стрелки, обращенные концами в разные стороны, обозначают, что равновесие можно рассматривать как результат двух противоположных

процессов между двумя различными состояниями вещества; эти состояния в дальнейшем изложении будут называться «первая» и «вторая» системы.

Законы, которые связывают относительные количества этих двух систем в состоянии их равновесия при данном объеме и температуре, могут быть выведены как опытным, так и теоретическим путем. В последнем случае существуют два исходных пункта: термодинамика и кинетическая теория.

Чтобы показать, насколько известны эти законы, укажем, что для равновесия газообразных систем, достаточно разреженных, чтобы удовлетворять законам Бойля и Гей-Люссака [3], как, например, в случае равновесия окиси азота



$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2,$$

наблюдается вполне удовлетворительное согласие между опытом и выводами теории, полученными обоими методами. Закон, выражающий для данного случая соотношение масс при постоянной температуре, дается уравнением

$$C_{''}^{n_{''}}/C_{'}^{n_{'}} = K. \qquad (1)$$

Здесь $C_{''}$ и $C_{'}$ — концентрации двух систем, следовательно, в приведенном примере количество $2NO_2$ и $N_2O_4$ в единице объема; $n_{''}$ и $n_{'}$ — количество молекул первой и второй систем, необходимых для превращения; в приведенном примере $n_{''} = 2$ и $n_{'} = 1$; и, наконец, $K$ — некоторая постоянная, зависящая только от температуры.

Уравнение (1) [4] приложимо, кроме того, и к равновесию разнородных систем, равновесию, образуемому, с одной стороны, твердым или жидким телом, с другой — газом при условии, что последний имеет указанную выше степень разрежения; как на пример подобного случая можно указать на разложение извести:



$$CaCO_3 \rightleftarrows CO_2 + CaO.$$

Единственная особенность применения уравнения (1) к этому случаю состоит в том, что $n_{'}$ и $n_{''}$ здесь относятся только к телам, находящимся в газообразном состоянии, в приведенном примере $n_{'} = 0$ и $n_{''} = 1$.

Вопрос о равновесии получил начальное развитие после установления отношения между константой равновесия и температурой. Это соотношение выведено на основе положений термодинамики и подтверждено опытным путем; оно выражается следующим уравнением:

$$d \ln K/dT = q/2T^2, \qquad (2)$$

где $q$ обозначает количество тепла, выделяющегося при переходе килограмм-молекулы второй системы в первую при постоянном объеме.

Заметим, что это уравнение приложимо к обоим случаям равновесия, т. е. как к гомогенной, так и к гетерогенной системе.

В то время как для систем, полностью или частично газообразных, точно установлены вышеизложенные законы, для жидких систем дело обстоит несколько иначе.

Хотя известное сходство этих двух состояний и позволяет предвидеть некоторую аналогию в законах, управляющих ими, однако строгий вывод законов равновесия для жидких систем в науке до сих пор отсутствует.

Настоящее исследование предпринято, чтобы восполнить этот пробел. Основываясь на положениях термодинамики, возможно [5] вывести следующие отношения для общего случая равновесия как газообразных систем, так и растворов.

1. Закон равновесия при постоянной температуре:

$$C_{''}^{\Sigma a_{''} i_{''}} / C_{'}^{\Sigma a_{'} i_{'}} = K,$$

где величина $a$ дается следующей общей схемой равновесия:

$$a'_{'} M'_{'} + a''_{'} M''_{'} + \ldots \rightleftarrows a'_{''} M'_{''} + a''_{''} M''_{''} + \ldots,$$

таким образом, $a$ выражает общее число молекул различных тел, $i$ — коэффициент, зависящий от природы тела. Если это газ, то $i$ всегда равно единице; для растворенных тел величина $i$ будет указана ниже.

2. Изменение равновесия с температурой:

$$d \ln K / dT = q / 2T^2.$$

Это соотношение приложимо как к случаям равновесия однородных и разнородных систем в газообразном состоянии, так и к тем же случаям для растворов.

3. Выражение коэффициента $K$:

$$\ln K = -E / 2T,$$

здесь $E$ обозначает в калориях электродвижущую силу, порождаемую переходом второй системы в первую при концентрации, равной единице.

## I. ПРИЛОЖЕНИЕ К РАСТВОРАМ ЗАКОНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРИ ПРИВЛЕЧЕНИИ ПОНЯТИЯ О ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ ПЕРЕГОРОДКАХ

При разработке учения о равновесии в растворах возможны два исходных пункта: термодинамика и кинетическая теория. Лишь первая привела к цели. Я начну поэтому с краткого рассмотрения ее содержания в той мере, в которой это необходимо для дальнейшего изложения. Сущность термодинамики составляют следующие два закона.

Первый закон термодинамики (принцип сохранения работы). Как известно, закон этот состоит в том, что для случая, когда даны всего два вида работы: механическая работа ($F$) и тепло ($Q$), вместо каждого исчезающего килограммометра появляется 1/423,55 ($= A$) калорий и обратно.

Одно из следствий этого положения, особенно для нас важное, относится к так называемому циклу превращений, т. е. к ряду превращений, заканчивающихся тем же состоянием, которое служило исходным. Для

подобного цикла, с какими бы веществами и каким бы способом он не происходил, внутренняя работа всегда равна нулю, и высказанное предположение требует равенства всего поглощенного тепла ($Q$) произведенной внешней работе ($F$), выраженной в калориях:

$$\Sigma Q = A \Sigma F, \tag{3}$$

при этом выделенное тепло и произведенная работа войдут в это выражение со знаком минус.

Второй закон термодинамики (принцип Карно—Клаузиуса). В соответствии с этим законом утверждается, что тепло не может само собой перейти от одного тела к другому, имеющему температуру, более высокую по сравнению с первым.

Одно из следствий этого закона, особенно интересное для нашего исследования, относится к превращениям, называемым обратимыми. Обратимые превращения могут происходить как в одном, так и в другом направлении, например, если газ расширяется, поднимая поршень, надавливаемый грузом, как раз равным давлению газа, то мы имеем обратимое превращение. Такого превращения не происходит, если давление груза на поршень меньше, чем давление газа. Для цикла таких превращений сумма всего поглощенного тепла ($Q$), разделенного соответственно на абсолютную температуру ($T$) поглощения, всегда равна нулю:

$$\Sigma \, (Q/T) = 0. \tag{4}$$

Выделенное тепло и на этот раз должно быть обозначено знаком минус.

Из этих законов могут быть выведены два следствия, относящиеся одно к циклам при постоянной температуре, другое к циклам при переменной температуре.

Обратимый цикл при постоянной температуре. Если температура остается неизменной в течение всего превращения, уравнение (4) можно умножить на $T$; при этом мы получим

$$\Sigma Q = 0,$$

что в соединении с уравнением (3) дает

$$\Sigma F = 0, \tag{5}$$

т. е. в обратимом цикле, совершенном при постоянной температуре, сумма всех внешних работ равна нулю.

Обратимый цикл при переменной температуре. Выведем следствия из приведенных законов для того частного случая, когда два количества тепла ($Q_1$ и $Q_2$) поглощаются при двух различных температурах ($T_1$ и $T_2$); уравнения (3) и (4) дают

$$Q_1 + Q_2 = A \Sigma F \quad \text{и} \quad Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0.$$

Предположим, что $T_1$ выше $T_2$, и исключим $Q_2$, тогда

$$A \Sigma F = Q_1 \, (T_1 - T_2)/T_1, \tag{6}$$

т. е. сумма внешних работ равна поглощенному теплу, умноженному на отношение разности температур, к температуре, при которой произошло поглощение тепла. Заметим, что это последнее уравнение включает уравнение (4) как частный случай, для которого $T_1$ и $T_2$ равны.

Мы считаем необходимым также привести здесь аналитическое выражение подобного цикла для одного из частных случаев.

Пусть тело, подлежащее превращению, например газ, в цилиндре с поршнем занимает объем $V$ м$^3$, обладает давлением $P$ кг на поверхность 1 м$^2$ и находится при температуре $T$. Обозначим это состояние через $a$; $OA = V$, $Aa = P$ ⟨(рис. 1)⟩. Газ претерпевает обратимое изменение, происходящее при постоянной температуре. При этом превращении, называемом изотермическим, увеличение объема на $dV$ происходит при перемещении поршня на $dV$; обозначим его через $AB$ и конечное состояние — символически точкой $b$. Во все время этого превращения температура поддерживается постоянной притоком извне тепла ($Q_1$). Количество последнего аналитически можно выразить как

$$Q_1 = (dQ/dV)_T dV^6,$$

где $(dQ/dV)_T$ обозначает соотношение между поглощенным теплом и увеличением объема при постоянной температуре. За этой (первой) частью процесса пусть следует (вторая) расширение, происходящее, однако, без притока или потери тепла. Во время этого превращения, называемого изоэнтропическим и обозначенного через $bc$, температура понижается на $dT$. В конце концов газ возвращается к начальному состоянию с помощью двух новых процессов $cd$ и $da$: изотермического и изоэнтропического.

Легко видеть, что работа $\Sigma F$, произведенная всем этим циклом превращений, определяется поверхностью $abcd$, а поэтому

$$\sum F = af \cdot AB = (dP/dT)_V \, dT \, dV.$$

Подставив теперь выражение для $dQ$ и $\Sigma F$ в уравнение (6), мы получаем

$$A\left(\frac{dP}{dT}\right)_V dT \, dV = \left(\frac{dQ}{dV}\right)_T dV \left(\frac{dT}{T}\right),$$

что по упрощении дает

$$A\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{dQ}{dV}\right)_T.$$

Приложение законов термодинамики к решению проблем равновесия в разбавленных растворах в значительной степени облегчается, если не сказать, делается единственно возможным при введении представления о процессах, обратимых с помощью полупроницаемой перегородки. Мы будем называть полупроницаемой такую перегородку, которая, пропуская растворитель, например воду, не пропускает через себя растворенное тело [7]. Этот вид фильтра, не является, однако, простой фантазией; в природе встречаются подобные перегородки в живой протоплазме, которые пропускают одну лишь воду. Траубе и Пфеффер нашли те же свойства в осадочной перегородке, образующейся при соприкосновении двух жид-

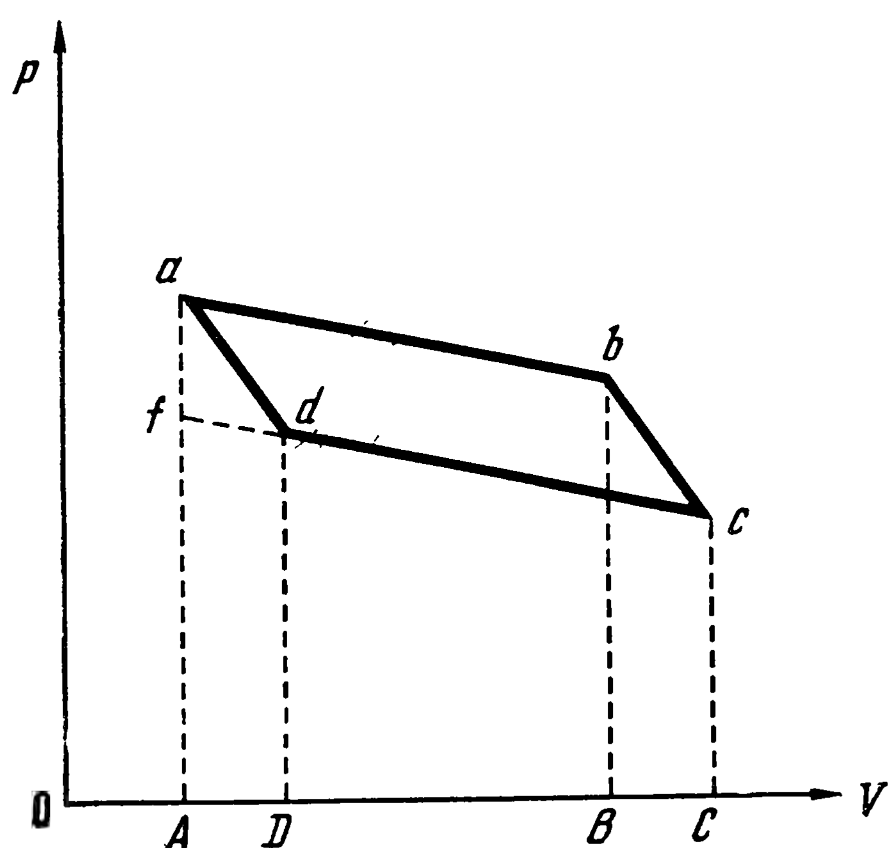



Рис. 1

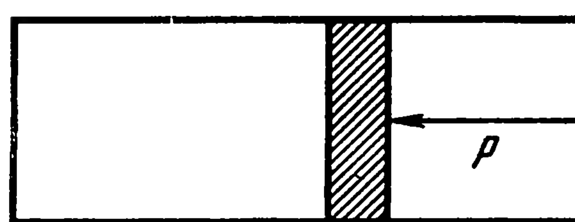



Рис. 2

костей, например раствора сульфата меди и раствора железистосинеродистого калия, которые дают при взаимодействии осадок железистосинеродистой меди. Опыт показал, что эта перегородка, пропуская воду, не пропускает растворенных тел. Аналогично можно представить себе перегородки, проницаемые для одних и непроницаемые для других растворенных тел. Мы будем пользоваться представлениями об этих полупроницаемых перегородках, а по мере надобности и о перегородках с указанной сейчас специальной проницаемостью.

Покажем прежде всего, каким образом подобная перегородка может служить для воспроизведения обратимого обмена. Опыты Пфеффера [1*] демонстрируют это вполне наглядно. Пористый сосуд, один из таких, которые употребляются для гальванических батарей, наполняется раствором сульфата меди и погружается в другой сосуд, содержащий железистосинеродистый калий; растворы соприкасаются в порах сосуда, из которых предварительно удален воздух, и образуют там полупроницаемую перегородку железистосинеродистой меди. Приготовленный таким путем сосуд опорожняется, вымывается, заполняется 1%-ным раствором сахара, закрывается и погружается в воду. Тогда наступает явление осмоса с той только особенностью, что сахар не проникает в воду по другую сторону перегородки, в то время как вода проходит через перегородку и поступает внутрь пористого сосуда. Так как последний закрыт, то поступающая вода производит давление, равное для данного раствора сахара 50,5 мм рт. ст. при 6,8°.

Доказано, что, увеличивая давление во внутреннем сосуде выше указанной величины, легко заставить воду проходить через ту же перегородку в обратном направлении. Мы имеем здесь, таким образом, обратимое изменение концентрации, совершенно подобное явлению, наблюдаемому в газах. Последняя операция может быть произведена поршнем, двигающимся под действием силы, уравновешивающей давление газа ⟨(рис. 2)⟩. В случае растворенного тела можно представить себе тот же цилиндр с поршнем, сделанным из достаточно прочной полупроницаемой перегородки, погруженный в растворитель. В этом случае поршень точно так же может двигаться под влиянием силы, находящейся в равновесии с давлением, которое оказывает раствор за счет притяжения, стремяще-

[1*] *Pfeffer W.* Osmotische Untersuchungen. Leipzig: Engelman, 1877.

гося воспроизвести осмос, давлением, которое носит название осмотического. Очевидно, что всякое движение поршня будет сопровождаться переходом растворителя через перегородку.

## II. ЗАКОН БОЙЛЯ ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ. РАБОТА ОБРАТИМОГО ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Все предыдущие рассуждения относились ко всем случаям растворенного состояния без исключения. Воспользуемся теперь этими данными в приложении к частному случаю: разбавленным растворам.

Очевидно, что растворенное тело, подобно газу, оказывает на стенки заключающего его сосуда известное давление и стало бы расширяться, если бы оно было заключено в сосуд, снабженный полупроницаемой перегородкой и погруженный в растворитель. Это явление происходит в растворе сахара, находящемся в растительной протоплазме или искусственной клетке, приготовленной Пфеффером и Траубе.

Аналогия между газами и растворами может быть продолжена и далее. В самом деле, к газам и растворам одинаково приложим закон Бойля, т. е. пропорциональность давления концентрации при постоянстве температуры и при условии достаточного разбавления растворов.

Теоретическое доказательство закона Бойля для разбавленных растворов. Для растворов, как и для газообразных веществ, можно теоретически предвидеть приложимость этого закона. В самом деле, если раствор достаточно разбавлен, то каждая частица растворенного вещества будет притягивать частицы растворителя с одинаковой силой, не зависящей от действия других частиц. Полное притяжение, измеряемое осмотическим давлением, будет, очевидно, пропорционально числу этих частиц в единице объема, иными словами, пропорционально концентрации раствора [8].

Экспериментальное доказательство. Непосредственные измерения осмотического давления для различных концентраций. Опыт подтверждает эти предположения. Пфеффер [2*] наблюдал следующие давления ($P$) в описанных выше искусственных клетках, наполненных раствором сахара различных концентраций ($C$) при 13,5—16,1° <табл. 1>.

Вполне удовлетворительное постоянство величины $P/C$ доказывает существование пропорциональности между концентрацией и давлением.

Сравнение осмотических давлений с помощью физиологических процессов. Де Вриес [3*] нашел способ измерять осмотические давления с помощью растительной протоплазмы, которая начинает сокращаться всякий раз, как только клетка погружена в раствор, имеющий большее осмотическое давление, чем содержимое протоплазмы. Поэтому, изучая растворы различных концентраций, можно

[2*] Ibid., S. 81.
[3*] Eine Methode zur Analogie der Turgokraft.— Pringsheim's Jahrbücher. Bd. 14.

⟨Таблица 1⟩

| $C$, % | $P$, мм | $P/C$ | $C$, % | $P$, мм | $P/C$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 535 | 535 | 4 | 2082 | 521 |
| 2 | 1016 | 568 | 6 | 3075 | 513 |
| 2,74 | 1518 | 554 | | | |

⟨Таблица 2⟩

| Ряд | $NO_3K$ | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | $SO_4K_2$ | $NO_3K$ | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | $SO_4K_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 0,12 | — | 0,09 | 1 | — | 0,75 |
| II | 0,13 | 0,2 | 0,10 | 1 | 1,54 | 0,77 |
| III | 0,195 | 0,3 | 0,15 | 1 | 1,54 | 0,77 |
| IV | 0,26 | 0,4 | — | 1 | 1,54 | — |

легко найти такие, которые будут иметь осмотическое давление, равное давлению, взятому за единицу сравнения. Этот результат может быть получен с каждым растворенным веществом, таким образом можно найти ряд растворов, называемых изотоническими, имеющих давления, равные давлению жидкости в протоплазме.

Изучая различные виды клеток, обладающих неодинаковой силой осмоса, можно, очевидно, найти ряд серий изотонических растворов. С помощью этого метода де Вриес [4*] нашел, что соотношение концентраций во всех этих сериях остается неизменным. Приведу абсолютные величины таких концентраций, выраженные в грамм-молекулах ($H = 1$ г) на литр и параллельно отношение между концентрациями, приняв последнюю для селитры во всех рядах равной единице ⟨(табл. 2)⟩.

Наблюдаемая здесь пропорциональность подтверждает открытый закон. Кроме этих, существуют и другие опыты того же автора [5*] для смешанных растворов нескольких веществ, осмотическое давление которых совпадает с вычисленным при допущении его пропорциональности концентрации каждого из растворенных веществ.

Пропорциональность осмотического давления концентрации при постоянстве температуры позволяет вычислить ту работу, которую производит при постоянной температуре обратимое изменение объема, практически это изменение в цилиндре, снабженном поршнем, сделанным из полупроницаемой перегородки и погруженным в растворитель, при условии, что давление на поршень в каждый момент его перемещения равно осмотическому давлению. Допустим, что растворенное тело оказывает осмотическое давление, равное $P$ кг/м$^2$, при объеме, равном единице (1 м$^3$), в таком случае давление $P_v$, оказываемое растворенным телом при

[4*] Ibid., S. 475.
[5*] Ibid., S. 479.

объеме $V$ м$^3$, можно вычислить по уравнению

$$P_v V = P.$$

Выражая же эту работу как

$$\int_{v_1}^{v_2} P_v \, dV = \int_{v_1}^{v_2} P \frac{dV}{V} = P \ln \frac{V_2}{V_1},$$

получим, подставляя сюда вместо отношения объемов обратное отношение концентраций ($P \ln (C_1/C_2)$), выражение, которым ⟨здесь⟩ мы будем часто пользоваться в дальнейшем изложении ⟨материалов⟩.

## III. ЗАКОН ГЕЙ-ЛЮССАКА ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

В то время как пропорциональность между давлением и концентрацией при постоянной ⟨абсолютной⟩ температуре (закон Бойля) принадлежит к числу таких соотношений, которые можно ожидать для разбавленных растворов, с вопросом о пропорциональности между давлением и абсолютной температурой при постоянной концентрации (закон Гей-Люссака) дело обстоит иначе. Однако можно доказать необходимость этого закона, поскольку он связан с основами динамики. Мы увидим далее, что результаты опытной проверки, хотя и недостаточные для ⟨полного⟩ доказательства, неплохо согласуются с выводами теории.

Теоретическое доказательство закона Гей-Люссака для разбавленных растворов. Предположим, что наш раствор настолько разбавлен, что взаимодействием частиц растворенного вещества друг с другом можно пренебречь.

Проведем с этим раствором цикл обратимых превращений ⟨см. первую часть⟩. Пусть раствор находится при этом в цилиндре с полупроницаемой перегородкой, запертом поршнем и погруженным в растворитель.

Мы получим тогда уравнение

$$A\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{dQ}{dV}\right)_T, \tag{7}$$

где $(dP/dT)_V$ обозначает отношение роста осмотического давления к увеличению температуры при постоянном объеме или концентрации. Величина $(dQ/dV)_T$ выражает количество поглощенного тепла, соответствующего увеличению объема на единицу при постоянной температуре. Если раствор настолько разбавлен, что взаимодействием частиц растворенного тела друг с другом можно пренебречь, то также можно не принимать во внимание внутреннюю работу, которая сопровождает это разбавление. Таким образом, можно предположить, что поглощенное тепло затрачивается исключительно на внешнюю работу, совершаемую поршнем, при

⟨Таблица 3⟩

| ⟨Раствор⟩ | $t_1^0$ | $P_1$ | $t_2^0$ | $P_2$ | $a$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Тростниковый сахар | 14,15 | 510 | 32 | 544 | 254 | 235 |
| | 15,5 | 520,5 | 36 | 567 | 215 | |
| Виннокаменнокислый калий | 13,3 | 1431,6 | 36,6 | 1564 | 239 | 259 |
| | 13,3 | 908 | 37,3 | 983 | 277 | |

увеличении объема на 1 м³. В таком случае

$$\left(\frac{dQ}{dV}\right)_T = AP \quad \text{и} \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{P}{T},$$

откуда после интегрирования, предполагая объем, а следовательно, и концентрацию, постоянными, ⟨получаем⟩ $P/T = \text{const}$, что и представляет закон Гей-Люссака, так как давление пропорционально абсолютной температуре при неизменной концентрации.

Опытное доказательство. Непосредственное измерение осмотического давления при различных температурах. Проверкой теоретического вывода могут служить опытные данные Пфеффера, которые мы теперь рассмотрим. Этот автор нашел, что во всех случаях увеличение температуры повышает осмотическое давление. Больше того, хотя опыты его и не настолько тщательны, чтобы позволить провести точное вычисление такого увеличения, легко убедиться, что результаты этих наблюдений в достаточной степени хорошо согласуются с выведенным законом. В самом деле, вычислим по данным этого автора (*Pfeffer* W. Osmotische Untersuchungen, S. 114, 115) увеличение ($a$) осмотического давления ($P$) при повышении температуры на один градус по формуле ⟨см. табл. 3⟩:

$$P_1/P_2 = (a + t_1)/(a + t_2).$$

Таким образом $a$ в среднем равно 1/237 [9]. Из положений закона Гей-Люссака $a$ должно быть равно 1/273. Такое согласие можно считать вполне удовлетворительным [10].

Опыты Соре [6*]. Явления, обнаруженные Соре, хорошо подтверждают аналогию действия температуры на свойства газов и растворов. Действительно, если в газе имеется неравенство температур двух ⟨его⟩ частей, то и при равновесии часть менее теплая — менее концентрированная. То же самое наблюдается и в растворах. Единственная особенность этого случая состоит в необыкновенной длительности наступления равновесия. Понадобилось более месяца, пока оно установилось окончательно. Тем не менее Соре, нагревая в течение длительного времени верхнюю часть вертикальной, достаточно длинной трубки, сплошь наполненной

[6*] Arch. sci. phys. et nat. Ser. 3, 1879, t. 2, p. 43.

⟨Таблица 4⟩

| $t_1^0$ | $C_1$ | $t_2^0$ | $C_2$ | $a$ |
|---|---|---|---|---|
| 20 | 17,322 | 80 | 14,039 | 236 |
| — | 29,867 | — | 23,871 | 219 |

⟨Таблица 5⟩

| Раствор | 0° C | 34° C |
|---|---|---|
| $KNO_3$, % | 1,052—1,03 | 1,052—1,03 |
| NaCl, % | 0,62—0,609 | 0,62—0,608 |
| $C_{12}H_{22}O_{11}$, % | 5,48—5,38 | 5,48—5,39 |

раствором, отчетливо наблюдал уменьшение концентрации в верхних слоях раствора и увеличение в нижних. Этого и следовало ожидать на основании предыдущего. В самом деле, в то время как осмотическое давление увеличивается с повышением температуры, растворитель должен перемещаться к более теплым слоям раствора.

Наблюдение Соре не только качественно подтверждает сделанное нами предположение. Количественные данные, по крайней мере в последних опытах этого автора [7*], удовлетворительно согласуются с ним.

Действительно, вычислим с помощью концентраций ($C_1$ и $C_2$), найденных Соре при окончательном установлении равновесия и температур $t_1$ и $t_2$, значение $a$ по уравнению $C_2/C_1 = (a + t_1)/(a + t_2)$ ⟨(табл. 4) для раствора⟩ сернокислой меди.

Величина $a_{\text{ср}} = 228$ достаточно близка к теоретической (273). Правда, более ранние данные того же Соре давали бо́льшие отклонения. Однако из-за сложности проведения подобных опытов эти отклонения вряд ли могут служить серьезным опровержением выдвинутого нами предположения [11].

Физиологические опыты. Так как из закона Гей-Люссака следует предположение, что различные газы, имеющие равные давления при определенной температуре, сохраняют это равенство и при ее изменении, то и различные растворы, изотонические при одной температуре, должны сохранять изотонию и при ее изменении. Это подтверждается результатами опытных исследований Дондерса и Гамбургера, произведенных методом, аналогичным методу де Вриеса, только с животными клетками (кровяными шариками) [8*]. Авторы нашли, что при температурах 0 и 34° существует равенство осмотического давления содержимого этих клеток и следующих концентраций растворов ⟨(табл. 5)⟩ [9*].

Эти исследования, очевидно, также подтверждают справедливость открытого закона.

---

[7*] Ann. chim. et phys. Sér. 5, 1881, t. 22, p. 293.

[8*] Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool. Ser. 3, Bd. 9, S. 26.

[9*] Ibid., S. 36.

## IV. ОБОБЩЕННОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ЗАКОНОВ БОЙЛЯ И ГЕЙ-ЛЮССАКА ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ. УПРОЩЕНИЯ ПРИ ВВЕДЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛИЧЕСТВ. ДАВЛЕНИЕ СИСТЕМЫ ПРИ ЕДИНИЦЕ КОНЦЕНТРАЦИИ

Известное выражение $PV = RT$, где $P$ — давление, $V$ — объем, $T$ — абсолютная температура и $R$ — величина, зависящая от природы и количества газа, применимо также и к разбавленным растворам, рассматриваемым при определенных условиях. В самом деле, приведенное равенство есть не что иное, как обобщенное выражение законов Бойля и Гей-Люссака. То же ограничение применения этого уравнения к газам сохраняет свою силу и здесь. Аналогия между этими двумя состояниями позволяет считать причину этого ограничения в обоих случаях одинаковой. Всякий раз, когда концентрация (будь то газ или растворенное вещество), достигнет предела, взаимодействие между частицами перестает быть чрезвычайно малым, то возникают отклонения ⟨в поведении систем⟩. В этом случае не подтверждаются основные предположения, на которых основываются приведенные выше законы растворов.

Укажем на одно простое явление, которое обнаруживает существование взаимодействия между частицами растворенного тела. Это взаимодействие соответствует внутренней работе, которая обнаруживается тепловым эффектом при разбавлении. Поэтому приведенные выше законы приложимы только к таким растворам, для которых теплота разбавления является исчезающе малой величиной. Очевидно, что при этом не дается, строго говоря, определенный предел применимости этих законов. В действительности подобный предел не существует ни для газов, ни для растворов. Он представляет собой только предельное состояние, к которому растворы более или менее приближаются по мере разбавления, не достигая его никогда. Только для этого идеального состояния, которое мы будем называть в дальнейшем «идеальным раствором», строго применимы те соотношения, которые мы уже вывели, а также и те, которые будут нами выведены ниже.

При дальнейшем использовании приведенного соотношения можно ввести в него упрощения [1)*], если брать различные тела в молекулярных количествах, выраженных в килограммах (например 2 кг водорода, 58,5 кг хлористого натрия и т. д.).

В случае газообразных веществ это упрощение состоит в том, что величина $R$ в выражении $PV = RT$ является во всех случаях одинаковой, так как молекулярные количества различных тел в газообразном состоянии занимают равные объемы при одинаковых давлениях и температурах.

Величина $R$ принимается округленно равной 845, если $P$ выражено в килограммах на 1 м$^2$ и $V$ в 1 м$^3$. Например, для 2 кг водорода при 0° С и давлении, равном одной атмосфере,

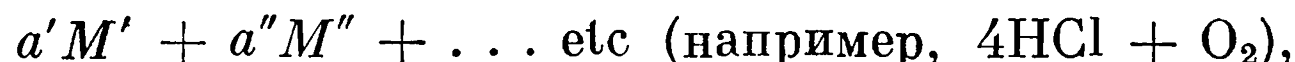
$$P = 10\,333; \quad V = 2/0{,}08959; \quad T = 273; \quad R = 845{,}05.$$

---

10* *Horstmann A. F.*— Ber. Dtsch. chem. Ges., 1881, Jg. 14, S. 1243.

Поэтому давление газа равно 845 $T$, если килограмм-молекулярное количество находится в объеме 1 м$^3$. Отсюда довольно просто вычислить давление для того случая, когда даны смеси газообразных веществ, килограмм-молекулярные количества которых находятся в 1 м$^3$ — эту концентрацию в дальнейшем изложении мы примем за единицу.

В самом деле, если химическая формула смеси такова:



$$a'M' + a''M'' + \ldots \text{etc (например, } 4HCl + O_2\text{)},$$

то давление ее выразится как $RT\Sigma a = nRT$, где $n$ — общее число молекул, входящих в молекулярный состав смеси (в нашем примере 5).

Если теперь дан не газ, а раствор, то, рассматривая осмотическое давление раствора, можно сделать совершенно те же упрощения. Однако величина $R$, рассчитанная на молекулярное количество, получится в этом случае различной в зависимости от ⟨исследуемого⟩ вещества, приближаясь часто к значению $R$ для газообразного состояния, а иногда и совпадая с ним. На основании этого мы можем написать наше уравнение в следующем виде:

$$PV = iRT,$$

где $R$ имеет прежнее значение (845,05), а $i$ представляет величину, близкую к единице и зависящую от природы исследуемого вещества. Из этого очевидно, что осмотическое давление при концентрации, равной единице, выражается как $iRT$, а для системы тел — как $RT\Sigma ai$, легко видеть, что это выражение превращается в соответствующее выражение для газа при $i = 1$. Параллелизм ⟨выражений⟩, таким образом, полный.

## V. ЗАКОН РАВНОВЕСИЯ ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ДЛЯ РАЗБАВЛЕННОГО СОСТОЯНИЯ

Итак, как отмечено в начале, закон, выражающий равновесие в газах при постоянной температуре, известен. Опыт, термодинамика и кинетическая теория приводят независимо друг от друга к выражению

$$C_{''}^{n''}/C_{'}^{n'} = K,$$

где $C_{''}$ и $C_{'}$ — концентрации двух систем, $n_{''}$ и $n_{'}$ — числа молекул неконденсированных тел [12], $K$ — некоторая постоянная. Закон этот приложим равным образом к равновесию гомогенных и гетерогенных систем.

Дело обстоит иначе с явлениями равновесия в разбавленных растворах. С помощью термодинамики и кинетической теории нельзя было до сих пор вывести законов, управляющих этими явлениями. Некоторые из химиков пытались, правда, приложить к ним уравнения, выведенные для системы газов, и во многих случаях данные для водных растворов благоприятствуют такому обобщению. Как мы увидим ниже, для этого, однако, имеются и свои препятствия.

Соображения, которые мы только что изложили, позволяют взяться за проблему равновесия (в указанных пределах) во всем ее объеме и при

содействии термодинамики решить ее как для случаев гомогенного, так и для случаев гетерогенного равновесия для любых разбавленных растворов.

Мы воспользуемся для этого следующим рассуждением, которое одинаково приложимо к разбавленным растворам и к газам, в гомогенных и в гетерогенных системах.

Предположим, что две системы, находящиеся в равновесии, обладают давлениями $P_1$ и $P_2$ кг/1 м$^2$ при единице концентрации, т. е. когда килограмм-молекулярное количество их занимает объем 1 м$^3$. Для газов давление должно быть понимаемо в обычном смысле. Для растворов его заменяет осмотическое давление.

Предположим, что в двух сосудах $A$ и $B$ равновесие при данной температуре установилось, концентрация и давление систем ⟨следующие:⟩

| | 1-я система | 2-я система |
|---|---|---|
| $A$ | $C'_A$ и $P'_A$ | $C''_A$ и $P''_A$ |
| $B$ | $C'_B$ и $P'_B$ | $C''_B$ и $P''_B$ |

Совершим теперь при постоянной температуре цикл обратимых процессов ⟨(рис. 3)⟩. Через левую стенку, проницаемую, положим, только для

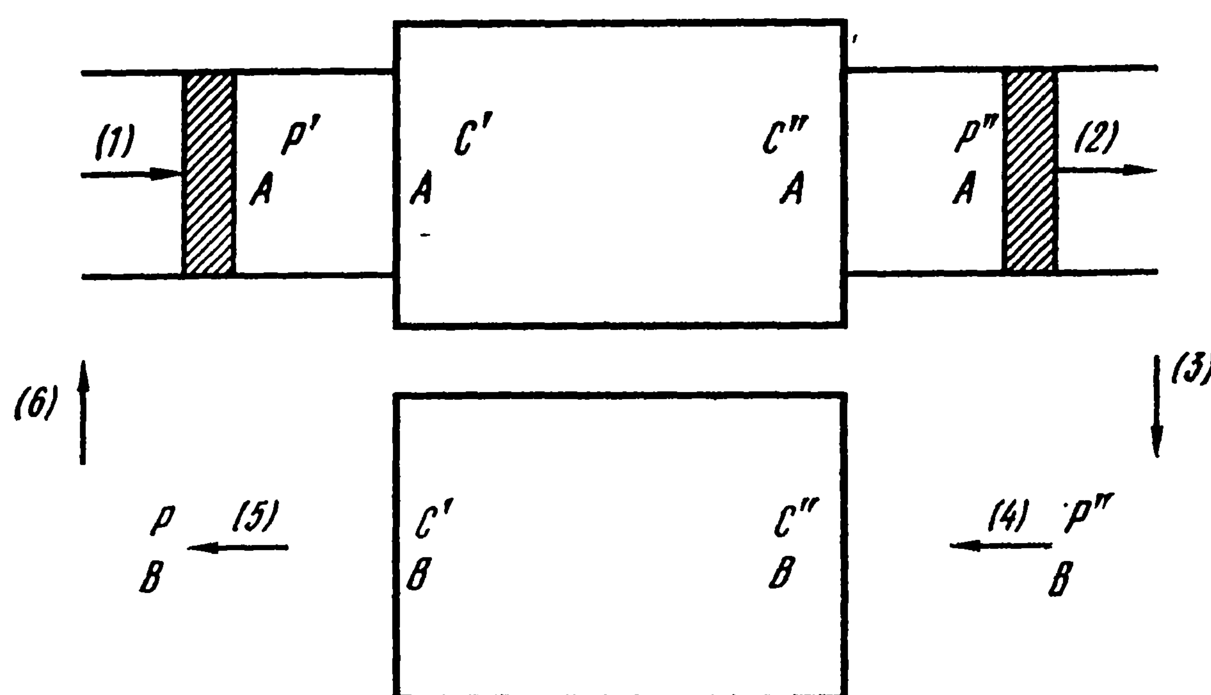



Рис. 3

первой системы, введем в $A$ с помощью цилиндра с поршнем килограмм-молекулярное количество этой системы при концентрации $C'_A$. Цилиндр должен быть погружен в воду, для которой стенка его предполагается проницаемой. Если возникнут возражения, что эту систему нельзя реализовать как таковую, ибо тотчас же в ней должно начаться превращение, то различные тела, составляющие первую систему, можно заставить входить отдельно и притом одновременно. Вхождение первой системы в $A$ произведет здесь превращение с образованием второй системы. Предположим, однако, что вторая система выходит из сосуда $A$ через проницаемую для нее правую перегородку. Этот последний обмен может быть произведен обратимым процессом с помощью второго цилиндра с поршнем. Уравняем теперь работу обоих цилиндров таким образом, чтобы состоя-

ние содержимого сосуда $A$ не менялось. Этого можно достигнуть одновременным выведением из $A$ при концентрации $C''_A$ в виде второй системы молекулярного количества вещества, введенного в $A$ под видом первой системы, при концентрации $C'_A$. Далее изменим также путем обратимого процесса объем молекулярного количества второй системы так, чтобы начальная ее концентрация $C''_A$ изменилась до $C''_B$. Затем с помощью одновременной работы двух цилиндров, совершенно подобных описанным выше, введем килограмм-молекулярное количество второй системы при концентрации $C''_B$ в сосуд $B$, из которого и выведем ее в виде первой системы при концентрации $C'_B$. Наконец, возвратимся к начальному состоянию, изменив ее концентрацию до $C'_A$ начального значения.

Так как подобный процесс представляет цикл обратимых превращений при постоянной температуре, то, согласно основам термодинамики, для него работа внешних сил равна нулю; это положение можно символически выразить следующим образом:

$$\{1\} + \{2\} + \{3\} + (4\} + \{5\} + \{6\} = 0,$$

но процессы $\{1\}$ и $\{5\}$ представляют собой взаимно обратимые изменения одной и той же системы в одном и том же количестве при одной и той же температуре $T$ и постоянной концентрации; поэтому

$$\{1\} + \{5\} = 0,$$

на основании того же

$$\{2\} + \{4\} = 0$$

и, следовательно,

$$\{3\} + \{6\} = 0.$$

Это выражение и дает нам уже известный закон равновесия. В самом деле, при постоянной температуре работа обратимого изменения известного количества газообразной или растворенной системы от концентрации $C_1$ до $C_2$ найдена выше равной $P\,ln\,(C_1/C_2)$, где $P$ — давление, производимое данным количеством вещества при объеме 1 м$^3$. Обозначая это давление соответственно через $P'$ и $P''$ для обеих систем, получим

$$\{3\} = P'' \ln (C''_A/C''_B) \quad \text{и} \quad \{6\} = P' \ln (C'_B/C'_A),$$

откуда

$$P'' \ln \frac{C''_A}{C''_B} + P' \ln \frac{C'_A}{C'_B} \quad \text{и} \quad \left(\frac{C''_A}{C''_B}\right)^{P''} = \left(\frac{C'_A}{C'_B}\right)^{P'}$$

или

$$C_A''^{P''}/C_A'^{P'} = C_B''^{P''}/C_B'^{P'}.$$

Если бы в некотором другом сосуде концентрации были $C'$ и $C''$, то и в этом случае $C''P''/C'P'$ имело бы то же значение, следовательно, вообще

$$C''^{P''}/C'^{P'} = \text{const}.$$

Вот общий закон равновесия гомогенной системы, одинаково приложимый как к газообразному состоянию, так и к состоянию разбавленных растворов. Он же приложим и к равновесию гетерогенных систем, но $P''$ и $P'$ обозначают в этом случае давления не в системе в целом, а только в неконденсированных составляющих. Для доказательства последнего стоит лишь совершить такой же цикл, введя в цилиндры {1} и {5} конденсированные составляющие первой системы, в цилиндры {2} и {4} — второй. Эти вещества во всех частях прибора будут находиться в состоянии насыщения, обладать максимальной упругостью, и работа, которую они совершат в цикле превращений, взаимно уничтожится.

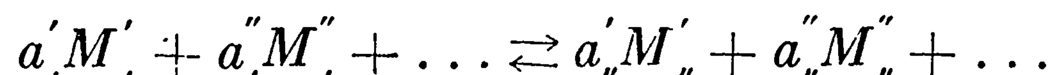
Произведем теперь замену величин $P''$ и $P'$ их значениями, вспомнив, что они представляют собой давление двух систем при единице концентрации. Разумеется, это относится к давлениям неконденсированных составляющих обеих систем. Такая операция вызовет изменение выражения равновесия некоторых веществ. Поэтому оба этих случая в дальнейшем будут трактоваться отдельно.

1. Равновесие газообразных тел, например:



$$2Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows 4HCl + O_2,$$

или в общем виде



$$a'_{,}M'_{,} + a''_{,}M''_{,} + \ldots \rightleftarrows a'_{,,}M'_{,,} + a''_{,,}M''_{,,} + \ldots$$

Давления $P_{,}$ и $P_{,,}$ обеих систем выразятся как

$$P_{,} = RT\Sigma a_{,} = n_{,}RT \quad \text{и} \quad P_{,,} = RT\Sigma a_{,,} = n_{,,}RT,$$

где $n_{,}$ и $n_{,,}$ — количества молекул в реагирующих системах. В приведенном примере это будет {4} и {5}.

Подставляя эти значения $P_{,}$ и $P_{,,}$ в выражение $C''^{P''}/C'^{P'} = \text{const}$, получим

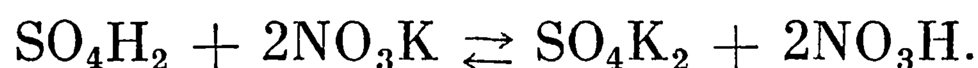
$$C''^{n_{,,}RT}/C'^{n_{,}RT} = \text{const},$$

откуда

$$C''^{n_{,,}}/C'^{n_{,}} = \sqrt[RT]{\text{const}} = K,$$

выражение уже известное.

2. Равновесие растворенных веществ, например:



$$SO_4H_2 + 2NO_3K \rightleftarrows SO_4K_2 + 2NO_3H.$$

Значения $P_{,}$ и $P_{,,}$ будут в этом случае

$$P_{,} = RT\Sigma a_{,}i_{,} \quad \text{и} \quad P_{,,} = RT\Sigma a_{,,}i_{,,},$$

$i$ — особая величина для каждого вещества, $a$ — количество частиц данного вещества, участвующих в равновесии. Отсюда

$$C''^{RT\Sigma a_{,,}i_{,,}}/C'^{RT\Sigma a_{,}i_{,}} \quad \text{и} \quad C''^{\Sigma a_{,,}i_{,,}}/C'^{\Sigma a_{,}i_{,}} = \sqrt[RT]{\text{const}} = K.$$

Заметим, что последнее выражение аналогично такому же для газов. Стоит принять $i = 1$, чтобы получить уравнение ⟨для газов⟩.

Откладывая до главы VIII изложение специальных выводов и опытной проверки этого закона, мы познакомим теперь читателей только с общими его следствиями.

Возьмем наше соотношение в первоначальном виде:

$$C''^{P''}/C_{,}^{P'} = \text{const},$$

$P_{,}$ и $P_{''}$ — давления обеих систем при единице концентрации, причем в случае растворов под ними следует понимать осмотические давления.

1. Отметим прежде всего взаимность влияния давления на смещение равновесия и смещения равновесия на давление.

Если смещение равновесия изменяет давление системы, то изменение давления в свою очередь влияет на смещение равновесия.

В этом можно легко убедиться, рассматривая случай, когда изменение внешнего давления не влияет на равновесие. Этот случай наблюдается при $P_{''} = P_{,}$, ибо тогда

$$C_{''}/C_{,} = \sqrt[P_{,}]{\text{const}} = \text{const}.$$

Точно так же при равенстве $P_{''}$ и $P_{,}$ смещение равновесия не влияет на давление. Поскольку внешнее давление газов, о котором идет речь, находится в постоянном равновесии с обычным давлением, его увеличение ведет к уменьшению объема; в случае растворов роль первого играет осмотическое давление. Его рост приводит также к уменьшению объема, происходящему в данном случае от удаления части растворителя, но не от сжатия этого последнего. Удаление растворителя не влияет на равновесие в том случае, когда осмотические давления обеих систем равны.

2. Наблюдается далее полное совпадение с общим предположением, высказанным Ле Шателье, об условиях химического равновесия[11*]: равновесие смещается при увеличении давления в сторону системы меньшего давления.

В самом деле, предположим $P_{,} > P_{''}$ и запишем наше соотношение в виде

$$(C_{''}/C_{,})^{P_{''}} = C_{,}^{P_{,}-P_{''}} = \text{const},$$

легко видеть, что в том случае, когда давление и, следовательно, концентрация возврастают, $C_{''}/C_{,}$ будет также возрастать; это означает, что вторая система с меньшим давлением $P_{''}$ будет увеличиваться за счет первой системы.

3. Следует указать на третью наблюдавшуюся закономерность. В случае растворенных тел давления $P_{,}$ и $P_{''}$ выражают притяжение, оказываемое на растворитель одним и тем же количеством вещества в виде первой и второй систем. Наше выражение указывает, что смещение равновесия в растворах при изменении количества растворителя зависит, как и следовало ожидать, от величины притяжения растворенного вещества (в его обеих формах) к растворителю. Таким образом, п р и б а в л е н и е р а с т в о р и т е л я б у д е т и з м е н я т ь р а в н о-

11* C. r. Acad. Sci., 1884, t. 99, p. 786.

весие в сторону той из двух систем, осмотическое притяжение которой больше. Отсюда — уменьшение давления увеличивает систему большего давления.

## VI. ЗАКОН РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ РАЗБАВЛЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ ПЕРЕМЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Влияние температуры на равновесие гомогенных и гетерогенных газообразных и растворенных систем выражается очень просто. В самом деле, закон равновесия при постоянной температуре, как мы видим, определяется уравнением

$$C_{''}^{\Sigma a_{''} i_{''}} / C_{'}^{\Sigma a_{'} i_{'}} = K,$$

что в случае газообразных тел упрощается до выражения

$$C_{''}^{a_{''}} / C_{'}^{a_{'}} = K.$$

Температура в этом выражении оказывает влияние только на величину $K$ и независимо от природы рассматриваемого случая всегда по уравнению

$$d \ln K/dT = q/2T^2,$$

где $q$ — тепло, развиваемое переходом килограмм-молекулярного количества второй системы в первую при постоянном объеме.

Последнее соотношение, как для газообразных, так и для растворенных однородных и разнородных систем, выводится следующим образом.

Положим, что равновесие установилось между $(1-x)$ кг-моль первой системы и $x$ — второй; при этом объем всей системы $V$ и температура $T$. Совершив описанный уже в первой главе цикл обратимых превращений, мы получим уравнение

$$A\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{dQ}{dV}\right)_T .$$

Установим прежде всего соотношение между $(dQ/dV)_T$ и $q$. Первое представляет собой тепло расширения на единицу объема при постоянной температуре, величина же $q$ — количество поглощенного тепла, соответствующее переходу при температуре $T$ молекулярного количества первой системы во вторую при отсутствии внешней работы. Отнимая от величины $(dQ/dV)_T$ значение внешней работы в калориях для данного изменения объема т. е. величину $AP$ ($P$ — давление газовой смеси), получим значение $q$, соответствующее, таким образом, количеству второй системы, которое превратится во время рассмотренного изменения объема, т. е. $(dx/dV)_T$:

$$q\left(\frac{dx}{dV}\right)_T = \left(\frac{dQ}{dV}\right)_V - AP = A\left\{T\left(\frac{dP}{dT}\right)_V - P\right\} = AT^2\left(\frac{d\,\frac{P}{T}}{dT}\right)_V .$$

Введем сюда соотношение между давлением, объемом, температурой, величиной $x$, а также количеством молекул $n_,$ и $n_{,,}$, необходимых для превращения первой системы во вторую:

$$PV = RT\,\{n_,(1-x) + n_{,,}x\}, \tag{8}$$

откуда

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{V}\{n_, + x(n_{,,} - n_,)\} \quad \text{и} \quad \left(\frac{d\frac{P}{T}}{dT}\right)_V = \frac{R}{V}(n_{,,} - n_,)\left(\frac{dx}{dT}\right)_V,$$

что дает при подстановке в первое выражение

$$q\left(\frac{dx}{dV}\right)_T = \frac{ART^2}{V}(n_{,,} - n_,)\left(\frac{dx}{dT}\right)_V.$$

Теперь остается исключить $x$, зная закон равновесия при постоянной температуре:

$$\frac{C_{,,}^{n_{,,}}}{C_,^{n_,}} = K, \quad \text{или} \quad \frac{(x/V)^{n_{,,}}}{[(1-x)/V]^{n_,}} = K, \tag{9}$$

откуда

$$\ln K + (n_{,,} - n_,)\ln V = n_{,,}\ln x - n_,\ln\,(1-x),$$

что дает

$$\left(\frac{dx}{dV}\right)_T = \frac{n_{,,} - n_,}{V\,(n_{,,}/x + n_,/(1-x))}, \qquad \left(\frac{dx}{dT}\right)_V = \frac{d\,(\ln K)/dT}{n_{,,}/x + n_,/(1-x)}.$$

Подставляя эти значения, получим

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{q}{ART^2} = \frac{q}{2T^2} \qquad (A = 1/423{,}55;\ R = 845{,}05).$$

Все это относится к равновесию однородной газообразной системы. Если речь идет о равновесии гетерогенной системы, как например разложение извести, то уравнения (8) и (9) остаются теми же, с той лишь разницей, что $n_{,,}$ и $n_,$ относятся только к газообразным телам. Так как $n_{,,}$ и $n_,$ в окончательном выражении исчезают, то последнее не изменяется от этой особенности значений $n_{,,}$ и $n_,$.

Аналогичный прием рассуждений приложим и к растворам. Уравнения (8) и (9) в этом случае принимают вид

$$PV = RT\,\{(1-x)\,\Sigma a_, i_, + x\Sigma a_{,,} i_{,,}\},$$

$$\frac{(x/V)^{\Sigma a_{,,} i_{,,}}}{[(1-x)/V]^{\Sigma a_, i_,}} = K,$$

где $\Sigma a_{,,} i_{,,}$ и $\Sigma a_, i_,$ заменяют $n_{,,}$ и $n_,$. Но, очевидно, вся эта замена не влияет на конечный результат, в который не входят величины $n_{,,}$ и $n_,$.

## VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ $i$ ДЛЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Теперь, когда законы равновесия в разбавленном состоянии приведены к двум простым выражениям

$$C_{''}^{\Sigma a_{''} i_{''}} / C_{'}^{\Sigma a_{'} i_{'}} = K \quad \text{и} \quad d \ln K / dT = q / 2T^2,$$

остается определить только величину $i$.

Мы уже говорили, что для газообразных веществ эта величина равна единице. Настоящая глава посвящена определению этой величины для водных растворов, для чего мы воспользуемся четырьмя различными способами, которые будут сейчас перечислены.

1. *Определение $i$ из закона растворимости газов.* Величина $i$ равна единице для растворов газов, следующих закону Генри. Известно, что для газов, растворимых в воде, например кислорода, известная концентрация в газоообразном состоянии, например $C'$, соответствует концентрации $C''$ его водного раствора при определенной температуре. Исходя из данных термодинамики, можно показать, что соотношение это находится в тесной связи с величиной $i$, например, для того же кислорода в растворе.

Чтобы показать это, представим себе два цилиндрических сосуда $A$ и $B$, частью наполненных кислородом, частью — его водным раствором при концентрациях, указанных на рис. 4. Стенка $bc$ предполагается проницаемой только для кислорода, стенки $cb$ и $cd$ — для воды. Сосуды погружены в воду. Проведем теперь следующий цикл обратимых превращений при постоянной температуре $T$. Поршень *1*, на который действует осмотическое давление растворенного кислорода, имеющего концентрацию $C''_A$, поднимается, вода проходит через стенки $ab$ и $cd$, кислород проходит сквозь $bc$; в то же время поднимается и поршень *2*. Оба движения регулируются таким образом, что концентрации $C''_A$ и $C'_A$ остаются постоянными, пока не выделится из раствора молекулярное количество, т. е. 32 кг кислорода. После этого изменяем объем кислорода *3* до концентрации $C'_B$, затем одновременно опусканием поршней *4* и *5* заставляем войти его в раствор при концентрации $C'_B$. Наконец, соответствующим изменением объема *6* восстанавливаем начальную концентрацию ⟨кислорода⟩ $C'_A$. Рассуждения, абсолютно аналогичные приведенным в пятой главе, показывают, что сумма внешних работ при этом равна нулю и, следовательно, оправдывается выражение

$$RT \ln \frac{C'_A}{C'_B} + iRT \ln \frac{C''_B}{C''_A} = 0,$$

делением на $RT$ приводим его, как и раньше, к уравнению

$$C' / C''^{i} = \text{const}.$$

Иными словами, при данной температуре отношение между концентрацией газа и водного раствора в степени $i$ постоянно. Но для газов,

следующих закону Генри, имеет место соотношение

$$C'/C'' = \text{const},$$

что соответствует $i = 1$. Следовательно, величина $i$ равна единице для растворов газообразных тел, следующих закону Генри.

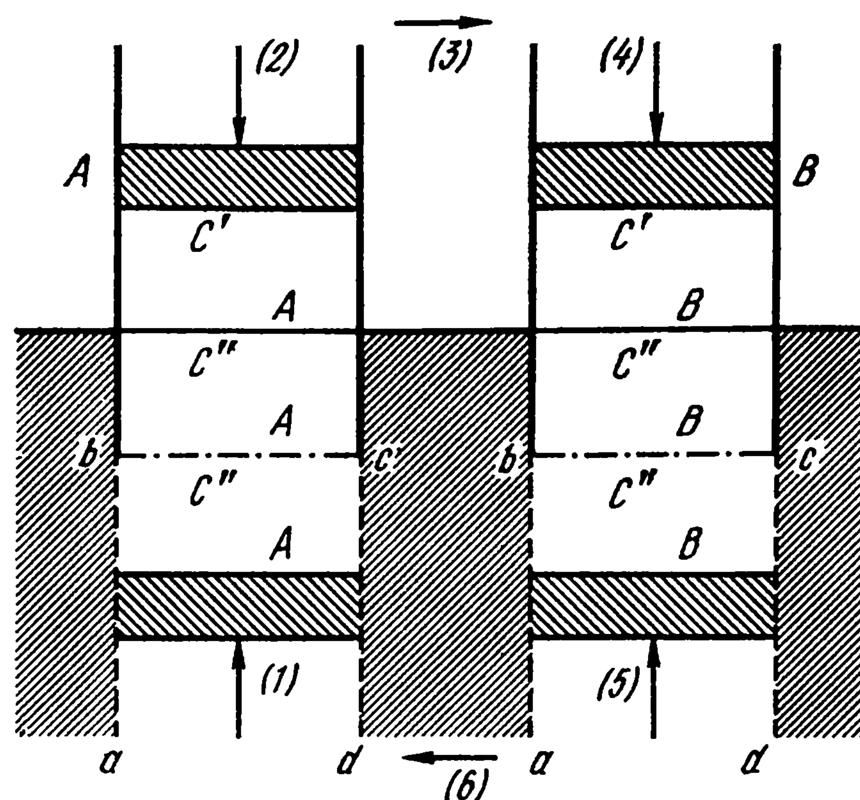



Рис. 4

*2. Определение i по упругости пара.* Величина $i$ равна произведению 5,6 на молекулярный вес ($m$) тела и на величину $\Delta$, на которую его присутствие (1 : 100) уменьшает упругость водяного пара:

$$i = 5{,}6\, m\Delta.$$

Это соотношение вытекает из рассмотрения цикла обратимых превращений, производимых при постоянной температуре $T$ и состоящих в том, что от раствора (1 : 100) отнимают 18 кг воды в виде пара. Водяной пар сжимают до полной конденсации и вводят затем вновь в раствор через полупроницаемую перегородку.

Работа отделения воды в этом случае должна быть равна работе ее при образовании раствора. Эта работа выражается как

$$RT \ln [1/(1 - \Delta)],$$

где $1/(1 - \Delta)$ — отношение упругости пара чистой воды и раствора. А так как величина $\Delta$ не превосходит числа 0,006, то это выражение можно написать так:

$$RT\Delta. \qquad (10)$$

Работа вхождения воды в раствор равна произведению из ее объема в кубических метрах и осмотического давления $P$ в килограммах на квадратный метр:

$$\frac{18}{1000\, s} P,$$

где $s$ — удельный вес воды, величина $P = iRT/V$, где $V$ — объем раствора в 1 м$^3$, содержащий килограмм-молекулярное количество ($m$) растворенного вещества. Заметим, что раствор, о котором идет речь, содержит 1 кг вещества на 101 кг раствора, что дает $0{,}101/s$ м$^3$ (если пренебречь разницей в удельных весах воды и раствора). Объем $V$ равен $\frac{0{,}101}{s} m$, и работа вхождения воды в раствор выразится так:

$$\frac{18}{1000\, s} \cdot \frac{iRTs}{0{,}101\, m} = \frac{iRT}{5{,}6\, m}.$$

⟨Таблица 6⟩

| $t$ | $P$ | $i=0{,}556/(t+273)$ | $t$ | $P$ | $i=0{,}566/(t+273)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 6,8 | 505 | 1 | 22 | 548 | 1,03 |
| 13,7 | 525 | 1,01 | 32 | 544 | 0,99 |
| 14,2 | 510 | 0,99 | 36 | 567 | 1,02 |
| 15,5 | 520 | 1 | | | |

Итак, мы получим $iRT/5{,}6m = RT\Delta$, откуда $i = 5{,}6\, m\Delta$.

*3. Определение i из осмотического давления.* Величина $i$ равна половине изотонического коэффициента. Так как величина $i = PV/RT$, а $R = 845$, то $i = PV/845T$, где $P$ — осмотическое давление, кг/м$^2$; $V$ — объем, занимаемый килограмм-молекулярным количеством вещества, м$^3$. Тростниковый сахар принадлежит к веществам, для которых осмотическое давление лучше всего известно.

Пользуясь данными Пфеффера[12*], определим $i$.

Для раствора, содержащего 1 часть сахара на 100 частей воды,

$$V = (342 \cdot 101)/1000 = 34{,}54 \quad (342 = C_{12}H_{22}O_{11}).$$

Так как Пфеффер выражает давление $p$ в миллиметрах ртутного столба и температуру $t$ в градусах Цельсия, то

$$P = \frac{p}{760} \cdot 10\,333 = 13{,}6\, p \quad \text{и} \quad T = t + 273.$$

Следовательно, $i = (13{,}6p + 34{,}54)/845\,(t + 273) = 0{,}556\, p/(t + 273)$.

Значения $i$ вычисляются из данных ⟨табл. 6⟩.

Итак, для тростникового сахара величина $i$ равна единице. Этот результат имеет большое значение благодаря тому, что есть возможность сравнивать осмотическое давление сахара и других веществ с помощью физиологического метода. Как уже было указано, де Вриесу удалось приготовить так называемые изотонические растворы, т. е. такие, которые показывают равные осмотические давления. Соотношения между концентрациями этих растворов были выражены автором очень просто, с помощью осмотических давлений, которые они могли бы оказывать при молекулярных концентрациях (когда они содержали бы в одном и том же объеме количества, пропорциональные молекулярным весам). Это давление для тростникового сахара автор считает равным 2, полученные ⟨таким образом⟩ величины были названы изотоническими коэффициентами. Эти коэффициенты пропорциональны тем, которые мы обозначали через $i$. Поскольку $i$ для тростникового сахара равно единице, то легко видеть, что $i$ равно половине величины изотонических коэффициентов, определенных де Вриесом, а также Дондерсом и Гамбургером.

---

[12*] *Pfeffer W.* Osmotische Untersuchungen, S. 85.

*4. Определение $i$ из температуры замерзания.* Величина $i$ равна молекулярному понижению температуры замерзания, деленному на 18,5.

Из основ термодинамики следует, что два раствора, замерзающие при одной и той же температуре, имеют и равные осмотические давления. Следующий цикл обратимых превращений, произведенных при температуре замерзания с двумя растворами, доказывает правильность этого предположения.

Можно перевести при температуре замерзания обратимым процессом воду из одного раствора $A$ в другой в форме льда, заставляя его плавиться в одном ⟨растворе⟩ и замерзать в другом. Обратный переход может быть совершен с помощью полупроницаемой перегородки. Так как при первом процессе не происходит работы, то ее нет и во втором. Это приводит к равенству осмотических давлений $P_1$ и $P_2$ (рис. 5) (работа процесса выражается, как $V = (P_1 - P_2)$, где $V$ — объем переместившейся воды).

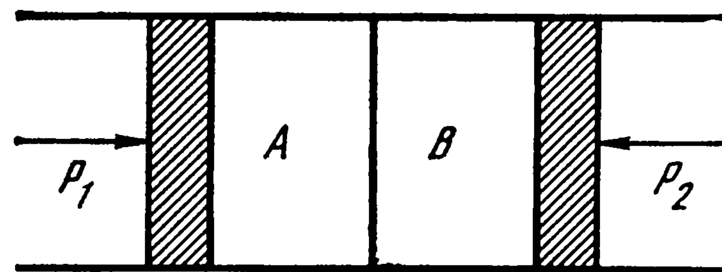


Рис. 5

Это предположение дает возможность вычислить $i$ для водных растворов, основываясь на определениях температуры их замерзания, произведенных Рюдорфом, Де Коппе и Раулем. Так как данные Рауля особенно пригодны для этой цели, важно знать выражение, которое он привел в результате своих исследований (пользуясь понятием о молекулярном понижении ⟨температуры замерзания⟩). Молекулярное понижение получается как результат умножения понижения температуры замерзания раствора 1 : 100 на молекулярный вес вещества. Допуская пропорциональность между таким понижением и концентрацией, можно полагать, что молекулярное понижение ⟨температуры⟩ пропорционально осмотическому давлению растворов, содержащих в одном и том же объеме молекулярные количества ⟨растворенных веществ. Подобная пропорциональность соблюдается и для величин $i$⟩.

Для тростникового сахара, для которого молекулярное понижение равно 18,5, величина $i$ ранее была найдена равной единице. Это приводит к выводу, что указанное понижение, деленное на 18,5, дает величину $i$.

## ВЗАИМНЫЙ КОНТРОЛЬ ЭТИХ МЕТОДОВ

Итак, существуют четыре способа вычисления $i$. Рассмотрим теперь для контроля те случаи, когда для одного и того же вещества величина $i$ может быть определена при помощи двух различных способов. Определения температуры замерзания были сделаны для очень большого числа веществ и с большой точностью. Поэтому величины $i$, полученные этим способом, послужат нам как образец при сравнении данных, полученных тремя другими методами.

*1. Величина $i$ для веществ, подчиняющихся закону Генри.* Выше было доказано, что величина $i$ равна единице для газов, следующих закону

⟨Таблица 7⟩

| ⟨Вещество⟩ | По закону Генри | $i$, ⟨рассчитанное⟩ по молекулярному понижению |
|---|---|---|
| $H_2S$ | 1 | 1,04 |
| $H_3N$ | 1 | 1,03 |
| $SO_3$ | 1 | 1,03 |

⟨Таблица 8⟩

| Вещество | $\Delta$ | $i = 5{,}6m\Delta$ | $i$, ⟨рассчитанное⟩ по молекулярному понижению температуры замерзания |
|---|---|---|---|
| ClNa | 0,00604 | 1,98 | 1,80 |
| ClK | 0,0045 | 1,88 | 1,82 |
| $ClNH_4$ | 0,00565 | 1,70 | 1,88 |
| BrK | 0,0031 | 2,07 | 1,90 |
| IK | 0,00225 | 2,09 | 1,90 |
| $HgCl_2$ | 0,00087 | 1,22 | 1,11 |
| $HgCy_2$ | 0,00058 | 0,87 | 0,95 |
| $NO_3Na$ | 0,0038 | 1,81 | 1,82 |
| $NO_3K$ | 0,0028 | 1,59 | 1,66 |
| $NO_3NH_4$ | 0,00361 | 1,63 | 1,73 |
| $NO_3Ag$ | 0,0016 | 1,54 | 1,60 |
| $(NO_3)_2Ba$ | 0,00137 | 2,01 | 2,19 |
| $(NO_3)_2Ca$ | 0,0011 | 2,05 | 2,02 |
| $ClO_3K$ | 0,0024 | 1,65 | 1,78 |
| $SO_4Na_2$ | 0,00236 | 1,88 | 1,91 |
| $SO_4K_2$ | 0,00201 | 1,97 | 2,11 |
| $SO_4Zn$ | 0,00125 [13*] | 1,12 | 0,98 |
| $SO_4Cu$ | 0,00114 [14*] | 1,02 | 0,98 |
| $CrO_4K_2$ | 0,00213 | 2,33 | 2,10 |

Генри. Рауль нашел для подобных веществ молекулярное понижение, мало отличающееся от 18,5 (величину $i$, мало отличающуюся от единицы ⟨(табл. 7)⟩).

Заметим, что для тел, не следующих закону Генри, как, например, HCl и HBr, температура замерзания дает величину $i$, резко отличную от единицы, а именно 1,98 и 2,03 для приведенных газов.

---

[13*] *Wüllner F.*— Jahresberichte, 1868, S. 46.

[14*] *Helmholtz M.*, *Moser H.*— Sitzungsber. kgl. preuss. Akad., 1877, S. 674, 713.

⟨Таблица 9⟩

| Вещество | $i$, ⟨рассчитанное⟩ | |
|---|---|---|
| | по изотоническому коэффициенту | по температуре замерзания раствора |
| Тростниковый сахар | 1 | 1 |
| Виноградный сахар | 1 | 1,04 |
| Кислота яблочная | 1,05 | 1 |
| Кислота винная | 1,07 | 1,05 |
| Кислота лимонная | 1,07 | 1,04 |
| ClNa | 1,60 и 1,76 | 1,89 |
| ClK | 1,60 | 1,82 |
| $ClNH_4$ | 1,60 | 1,88 |
| BrK | 1,77 [16*] | 1,90 |
| IK | 1,76 [16*] | 1,90 |
| $NO_3Na$ | 1,60 | 1,82 |
| $NO_3K$ | 1,76 [16*] | 1,66 |
| $C_2H_3O$ K | 1,60 и 1,66 | 1,86 |
| Лимоннокислый $C_6O_7KO_7$ | 1,60 | 1,45 ($C_6H_7NaO_7$) |
| Лимоннокислый $C_6H_6K_2O_7$ | 2,17 | 2,06 ($C_6H_6Na\ O_7$) |
| Лимоннокислый $C_6H_5K_3O_7$ | 2,66 | 2,60 ($C_6H_5Na_3O_7$) |
| Щавелевокислый $C_6O_4K$ | 2,09 и 2,36 [16*] | 2,43 |
| $SO_4K_2$ | 2,08 и 2,73 [16*] | 2,11 |
| $PO_4K_2H$ | 2,10 | 2 ($PO_4Na_2H$) |
| Виннокислый $C_4H_4K_2O_6$ | 2,11 | 1,96 |
| Яблочнокислый $C_4H_4MgO_5$ | 1 | 1,04 |
| $MgSO_4$ | 1,04 | 1,04 |
| $MgCl_2$ | 2,30 и 2,24 [16*] | 2,64 |
| $CaCl_2$ | 2,30 | 2,52 |
| $BaCl_2$ | 2,34 | 2,62 |

*2. Величина $i$ по уменьшению упругости пара.* Табл. ⟨8⟩ дает величины $i$, полученные из уменьшения упругости ($\Delta$) пара растворов 1 : 100 разных тел, молекулярный вес которых $m$. Они вычислены по уравнению $i = 5{,}6\, m\Delta$. Там же приведены значения $i$ из молекулярного понижения температуры замерзания. Данные взяты из исследования Рауля [15*], за исключением тех, при которых стоят особые ссылки.

*3. Величина $i$, вычисленная по изотоническому коэффициенту* Табл. ⟨9⟩ содержит искомую величину. Изотонические коэффициенты были определены де Вриесом, за исключением случаев, на которые даны специальные ссылки.

Что касается практического пользования [13], то, по-моему, величины $i$, полученные из ⟨понижения⟩ температур замерзания, заслуживают предпочтения. Этим методом достигается очень большая точность ⟨результа-

---

15* C. r. Acad. Sci., 1878, t. 87, p. 16.

16* *Danders H., Hamburger H.*— Onderzoekingen gedaan in hot physiologisch Laboratorium der Utrechtsche Hoogechool. Ser. 3, Bd. 9.

⟨Таблица 10⟩

| Вещество | $i$ для водных растворов | Вещество | $i$ для водных растворов |
|---|---|---|---|
| Кислоты | | Углекислые соли | |
| $NO_3H$ | 1,94 | $CO_3K_2$ | 2,26 |
| $ClH$ | 1,98 | $CO_3Na_2$ | 2,18 |
| $C_2O_4H_2$ | 1,25 | $(CO_3H)_2Ba$ | 2,66 |
| $C_6H_5CO_2H$ | 0,93 | $(CO_3H)_2Ca$ | 2,56 |
| $H_2S$ | 1,04 | $(CO_3H)_2Mg$ | 2,64 |
| $CO_2$ | 1 | Сульфаты | |
| $BO_3H_3$ | 1,11 | | |
| Основания | | $SO_4K_2$ | 2,11 |
| | | $SO_4Na_2$ | 1,91 |
| $BaO_2H_2$ | 2,69 | $SO_4Zn$ | 0,98 |
| $CaO_2H_2$ | 2,59 | $K_2Al_2(SO_4)_4$ | 4,45 |
| $C_6H_5NH_2$ (анилин) | 0,86 | $SO_4NaH$ | 1,88 |
| Хлористые соли | | $SO_4Ca$ | 1,04 |
| | | $SO_4Hg$ | 0,98 |
| $CaCl_2$ | 2,52 | | |
| $HgCl_2$ | 1,11 | Органические соединения и др. | |
| $ZnCl_2$ | 2,53 | $C_6H_5OH$ | 0,84 |
| | | $C_5H_{11}OH$ | 0,93 |
| Азотнокислые соли | | $C_6H_{14}O_6$ | 0,97 |
| $NO_3Na$ | 1,82 | $C_2O_4KH$ | 1,84 |
| $N_2O_6Ba$ | 2,19 | $Cr_2O_7K_2$ | 2,36 |
| $N_2O_6Ca$ | 2,02 | $ClO_3K$ | 1,78 |
| | | $BrO_7Na_2$ | 3,57 |

тов⟩. Кроме того, он был использован для исследования очень большого числа тел. Мы объединим полученные значения, для дальнейшего пользования ими, в следующей таблице ⟨(табл. 10)⟩.

Заметим, что некоторые из величин $i$ были определены по аналогии, и здесь уместно указать основания, которые служили для этого и которые с успехом использовали де Вриес для вычисления изотонических коэффициентов и Рауль для определения молекулярных понижений ⟨температуры замерзания⟩. Ниже приведены значения $i$ различных веществ.

Для $Ba(CHO_3)_2$ считают $i = 2,66$, так как $i$ для $Ba(CHO_2)_2 = 2,65$, а для $Ba(C_2H_3O_2)_2$ $i = 2,66$. Для $Mg(CHO_3)_2$ $i = 2,64$, так как для $Mg(C_2H_3O_2)_2$ $i = 2,64$, а для $Ca(CHO_3)_2$ $i = 2,56$, ибо $Ba(CHO_3)_2$ имеет $i = 2,66$, а между Ba и Ca замечена постоянная разница значений в 0,1 для хлористых солей и гидратов. Величина $i$ для $C_2H_4(CO_2H)_2$ равна 1 так же, как и для малоновой кислоты. Значение для $C_6H_5(CO_2H)$ и $C_5H_{12}O$ принимают равным 0,93, так же, как для салицила и спиртов метилового, этилового и бутилового. Для $CaSO_4$ $i = 1,04$, как для $MgSO_4$; для $HgSO_4$ $i = 0,98$, так же, как и для $ZnSO_4$ и $CaSO_4$.

# VIII. ПРИЛОЖЕНИЯ
## РАВНОВЕСИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
### А. РАВНОВЕСИЕ ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Исследуем теперь на примерах приложимость уравнения $C_{''}^{\Sigma a_{''} i_{''}}/ /C_{'}^{\Sigma a_{'} i_{'}} = K$, зная величины $i$ для большинства веществ.

Прежде, однако, следует распространить это уравнение и на те случаи, когда вещества, участвующие в равновесии, взяты в произвольных количествах. Данное выражение выведено только для случаев, когда количественное отношение реагирующих тел равно необходимому для реакции. Подобный прием легко сделать общим способом, аналогичным тому, который позволил вывести первоначальное уравнение.

Предположим, избегая излишних усложнений, что дано равновесие между четырьмя веществами, выражаемое символически:



$$a_1M_1 + a_2M_2 \rightleftarrows a_3M_3 + a_4M_4; \tag{11}$$

соответствующие концентрации будут $C_1$, $C_2$, $C_3$ и $C_4$.

Произведя с этой системой обратимое превращение, получим

$$C_3^{a_3 i_3} C_4^{a_4 i_4} / C_1^{a_1 i_1} C_2^{a_2 i_2} = K, \tag{12}$$

соотношение, которое переходит в первое, если предположить $C_1 = C_2$ и $C_3 = C_4$.

Прежде чем принять это последнее уравнение, мне кажется необходимым выяснить вопрос о том, в чем оно разнится от уравнения, полученного Гульдбергом и Вааге [17*], в более позднем изложении их теории эти авторы допускают для водных растворов те же уравнения равновесия, как и для газов, следовательно;

$$C_{''}^{n''} / C_{'}^{n'} = K \tag{13}$$

или для случая произвольных концентраций тел, находящихся в равновесии:

$$C_3^{a_3} C_4^{a_4} / C_1^{a_1} C_2^{a_2} = K. \tag{14}$$

В этом выражении каждая концентрация возведена в степень, равную числу молекул тела, участвующего в реакции. При равенстве этих чисел молекул уравнение равновесия упрощается до вида

$$C_3C_4/C_1C_2 = K^{14}.$$

Заметим, что эта простая формула была дана Гульдбергом и Вааге не сразу. Раньше ученые предполагали, что показатели при концентрациях определяются особой природой каждого вещества. Только опыты, проведенные Гульдбергом и Вааге позже, привели их к этому упрощению.

Но вот недавно Лемуан [18*] выступил в защиту первоначального предложения Гульдберга и Вааге, основываясь главным образом на наблюде-

---

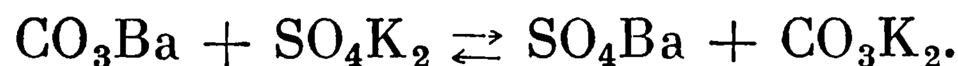
[17*] J. prakt. Chem. Sér. 2, 1879, Bd. 19, S. 69.

[18*] *Lemoine G.* Etudes sur les équilibres chimique. P. Dunod, 1881, p. 266.

ниях над растворимостью углекислой извести в воде, насыщенной угольной кислотой при различных давлениях [19*]. ⟨Оказалось, что⟩ действительно, такого рода явления не описываются числовыми показателями.

Ввиду этих двух противоположных мнений, теория, высказанная нами, кажется более основательной, ибо она опирается на такой прочный базис, как термодинамика. И действительно, с одной стороны, как мы увидим ниже, исходя из нашей теории, для случая, проанализированного Гульдбергом и Вааге, получается упрощенное выражение, принятое учеными. С другой стороны, для того случая, который побудил Лемуана отказаться от последнего ⟨выражения⟩, это упрощение действительно не имеет места. В то же время результат Шлезинга получается также из нашей теории.

1. Начнем с исследований Гульдберга и Вааге. Первым случаем, на котором эти авторы остановили свое внимание, было равновесие [20*], выражаемое символически следующим уравнением:



$$CO_3Ba + SO_4K_2 \rightleftarrows SO_4Ba + CO_3K_2.$$

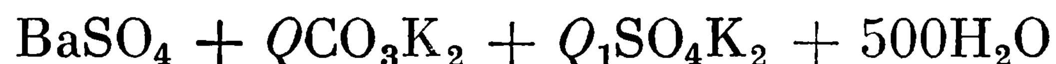
Обозначив концентрации $CO_3K_2$ и $SO_4K_2$ через $C_{CO_3K_2}$ и $C_{SO_4K_2}$, Гульдберг и Вааге нашли, что равновесие выражается как

$$C_{CO_3K_2}/C_{SO_4K_2} = \text{const}.$$

Наша теория дает для этого случая выражение, очень близкое к приведенному, если считать $i_{SO_4K_2} = 2{,}11$; $i_{CO_3K_2} = 2{,}26$;

$$C_{CO_3K_2}^{2,26}/C_{SO_4K_2}^{2,11} = K, \text{ откуда } C_{CO_3K_2}^{1,07}/C_{SO_4K_2} = \text{const}.$$

Итак, результаты обеих теорий почти тождественны. Но даже при ближайшем рассмотрении последнее выражение лучше согласуется с опытом. В самом деле, попробуем вычислить константы по обеим формулам. Гульдберг и Вааге брали ⟨в качестве исходных веществ⟩



$$BaSO_4 + QCO_3K_2 + Q_1SO_4K_2 + 500H_2O$$

и нашли для конечного состояния

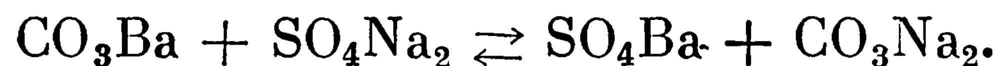


$$(1 - x)\,BaSO_4 + (Q - x)\,CO_3K_2 + (Q_1 + x)\,SO_4K_2 + 500H_2O,$$

отсюда соответственно той и другой формулам

$$(Q - x)/(Q_1 + x) = \text{const и } (Q - x)^{1,07}/(Q_1 + x) = \text{const} \text{ ⟨(табл. 11)⟩}.$$

Подобные же опыты были проведены с натриевыми солями:



$$CO_3Ba + SO_4Na_2 \rightleftarrows SO_4Ba + CO_3Na_2.$$

Уравнение Гульдберга и Вааге $C_{CO_3Na_2}/C_{SO_4Na_2} = \text{const}$, тогда как из нашей теории вытекает $i_{SO_4Na_2} = 1{,}91$ и $i_{CO_3Na_2} = 2{,}18$. Здесь показатели опять почти равны числу молекул.

---

[19*] *Schloesing.* — C. r. Acad. Sci., 1872, t. 74, p. 1552; t. 75, p. 70.

[20*] *Guldberg C.*, *Waage P.* Etudes sur les affinités chimique. Christiania, 1867, p. 58.

⟨Таблица 11⟩

| $Q$ | $Q_1$ | $x$ | $(Q-x)/(Q_1+x)$ | $(Q-x)^{1,07}/(Q_1+x)$ |
|---|---|---|---|---|
| 3,5 | 0 | 0,719 | 3,87 | 4,16 |
| 2,5 | 0 | 0,5 | 4,0 | 4,20 |
| 2 | 0 | 0,395 | 44,07 | 4,20 |
| 1 | 0 | 0,176 | 4,68 | 4,62 |
| 2 | 0,25 | 0,20 | 4,0 | 4,17 |
| 2,5 | 0,25 | 0,3 | 4,0 | 4,23 |
| 3 | 0,25 | 0,408 | 3,94 | 4,21 |
| 3,8 | 0,25 | 0,593 | 3,80 | 4,13 |
| 2 | 0,5 | 0 | 4,0 | 4,20 |

2. Дело обстоит иначе для случая растворимости углекислого бария или извести в воде в присутствии угольной кислоты, изученного Шлезингом. Результаты этих опытов автор привел к следующим выражениям: $x^{0,38045} = ky$ для углекислого бария и $x^{0,37866} = ky$ для углекислого кальция; $x$ — давление угольной кислоты; $y$ — количество карбоната, растворенного в данном объеме воды; $k$ — постоянная. Допуская, что карбонаты растворяются при этих условиях, переходя в кислые соли, получим, например, для бария следующее уравнение равновесия:



$$CO_3Ba + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (CO_3H)_2Ba$$

($i_{CO_2} = 1$, $i_{(CO_3H)_2Ba} = 2{,}66$), откуда

$$C^{2,66}_{(CO_3H)_2Ba}/C_{CO_2} = K \quad \text{или} \quad C_{(CO_3H)_2Ba}/C^{0,376}_{CO_2} = \mathrm{const};$$

так как $C_{CO_2}$ пропорционально давлению угольной кислоты $x$, то, подставляя $y$ вместо $C_{(CO_3H)_2Ba}$, получим

$$x^{0,376} = ky,$$

выражение, обнаруживающее разительное совпадение с приведенным выше. Для кальция, полагая $i_{(CO_3H)_2Ca} = 2{,}56$, получим

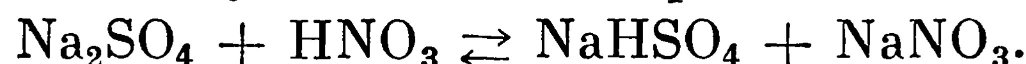
$$x^{0,39} = ky,$$

что также достаточно близко к эмпирическому уравнению [15].

Итак, можно считать доказанным, что приведенная нами теория применима одинаково как к тем случаям, которые заставили Гульдберга и Вааге допускать количественные показатели, зависящие только от числа молекул, так и к тем, которые заставили Лемуана ввести сложные дробные показатели, зависящие от природы веществ [16].

Нам остается теперь рассмотреть дальнейшие исследования, результаты которых использованы для установления законов равновесия в разбавленных растворах.

1. Сюда относятся прежде всего термические исследования Томсена[21*] над равновесием, которое устанавливается при прибавлении серной кислоты к разбавленному раствору азотнокислого натрия. Сам автор видел в них подтверждение теории Гульдберга и Вааге. Но это еще один случай, когда теория Гульдберга и Вааге совпадает с нашей. Предположим, что установившееся равновесие соответствует схеме



$$Na_2SO_4 + HNO_3 \rightleftarrows NaHSO_4 + NaNO_3.$$

Тогда, по Гульдбергу и Вааге,

$$C_{NaHSO_4}C_{NaNO_3}/C_{Na_2SO_4}C_{HNO_3} = \mathrm{const},$$

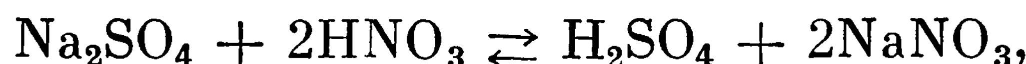
а согласно нашей теории, полагая $i_{NaHSO_4} = 1{,}88$; $i_{NaNO_3} = 1{,}82$; $i_{Na_2SO_4} = 1{,}91$; $i_{HNO_3} = 1{,}93$, имеем

$$C^{1,88}_{NaHSO_4}C^{1,82}_{NaNO_3}/C^{1,91}_{Na_2SO_4}C^{1,93}_{HNO_3} = K$$

или

$$C^{1,03}_{NaHSO_4}C_{NaNO_3}/C^{1,05}_{Na_2SO_4}C^{1,05}_{HNO_3} = \mathrm{const},$$

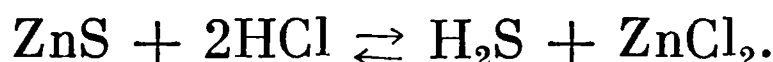
что не очень далеко от предыдущего выражения. Если же предположить, что равновесие устанавливается по схеме



$$Na_2SO_4 + 2HNO_3 \rightleftarrows H_2SO_4 + 2NaNO_3,$$

то совпадение сохранится, так как $i$ для $H_2SO_4$ равно 2,06.

2. Имеются исследования Оствальда[22*], относящиеся к равновесию, которое устанавливается, если прибавить к сернистому цинку соляной или серной кислоты. Равновесие выразится для первого случая схемой



$$ZnS + 2HCl \rightleftarrows H_2S + ZnCl_2.$$

Оствальд определил образующийся сероводород и отсюда количество непрореагировавшей соляной кислоты, которое он обозначил через $1 - x$, приняв за единицу ее начальное количество. Опыты Оствальда были произведены с растворами, содержавшими 36,36 г HCl на $V$ *л*, и дали следующие результаты:

| $V$ | 1 | 2 | 4 | 8 |
|---|---|---|---|---|
| $x$ | 0,0411 | 0,038 | 0,345 | 0,317 |

Наша теория дает для этого случая, если полагать $i_{HCl} = 1{,}98$, $i_{H_2S} = 1{,}04$, $i_{ZnCl_2} = 2{,}53$, следующее уравнение:

$$C^{1,04}_{H_2S}C^{2,53}_{ZnCl_2}/C^{3,96}_{HCl} = K,$$

следовательно,

$$\left(\frac{x}{V}\right)^{3,57} = \mathrm{const}\left(\frac{1-x}{V}\right)^{3,96},$$

или

$$\frac{x}{(1-x)^{1,11}}V^{0,11} = \mathrm{const},$$

[21*] *Thomson J.* Thermochemische Untersuchungen. Leipzig, 1882, Bd. 1, S. 119.
[22*] J. prakt. Chem., 1879, Bd. 19, S. 480.

тогда как приведенные опыты соответствуют выражению

$$\frac{x}{(1-x)^{1,11}}V^{0,13}=\mathrm{const}.$$

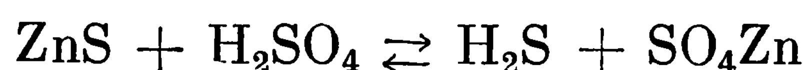
Теория Гульдберга и Вааге дает для этого случая

$$C_{H_2S}C_{ZnCl_2}/C_{HCl}=K^{15}$$

и, следовательно,

$$x^2/(1-x)^2=\mathrm{const},$$

откуда $x = \mathrm{const}$. Эта теория отвергает, таким образом, влияние объема, которое вытекает из нашей теории и подтверждается опытом. Для аналогичного случая с серной кислотой



$$ZnS + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2S + SO_4Zn$$

найдено

| $V$ | 2 | 4 | 8 | 16 |
|---|---|---|---|---|
| $x$ | 2,38 | 2,37 | 2,40 | 2,41 |

наша теория дает при $i_{SO_4H_2} = 2,06$,

$$C_{H_2S}^{1,04}C_{ZnSO_4}^{1,98}/C_{H_2SO_4}^{2,06}=K$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{x}{V}\right)^{2,02}=\mathrm{const}\left(\frac{1-x}{V}\right)^{2,06},$$

или

$$\frac{x}{(1-x)^{1,02}}V^{0,02}=\mathrm{const}.$$

Очевидно, влияние объема в этом случае должно быть очень незначительным. Действительно, опыт подтверждает это предположение.

По теории Гульдберга и Вааге, наоборот,

$$C_{H_2S}\cdot C_{SO_4Zn}/C_{H_2SO_4}=K,\ ^{16}$$

следовательно,

$$x^2/(1-x)\,V=\mathrm{const}$$

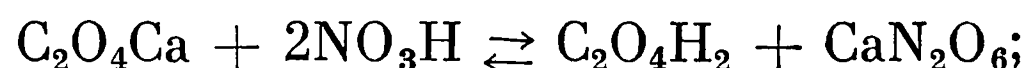
и объем должен оказывать заметное влияние [17].

3. Мы имеем, кроме того, результаты аналогичных исследований Оствальдом равновесия, которое устанавливается при взаимодействии щавелевокислого кальция с различными кислотами. Прежде чем входить в детали этой работы, я позволю себе заметить, что этот случай, простой на первый взгляд, обнаруживает при своем изучении многие осложняющие ⟨его⟩ обстоятельства. Среди них прежде всего нужно указать на роль, которую должно играть образование кислой щавелевокислой соли и растворимость в воде изучаемой щавелевокислой соли. В них лежит, по всей вероятности, причина того, что линии, выражающие соотношение между разложившейся солью щавелевой кислоты ($x$) и объемом ($V$), занимаемым молекулярным количеством кислоты, обнаруживают двойной перегиб. Прежде всего при небольших значениях $V$ увеличение $V$ сопровождается

очень резким уменьшением или увеличением $x$. Но затем у $x$ всегда заметно стремление расти вместе с $V$. Мы сейчас увидим, что это явление, имеющее специальную природу и изменяющееся от случая к случаю, подходит под нашу теорию, в соответствии с которой оно может быть выражено следующим общим уравнением:

$$\frac{x}{(1-x)^{1+b}} V^b = \text{const}.$$

Значение $b$ находится следующим образом: пусть



$$C_2O_4Ca + 2NO_3H \rightleftarrows C_2O_4H_2 + CaN_2O_6;$$

полагая $i_{C_2O_4H_2} = 1{,}25$; $i_{NO_3H} = 1{,}94$; $i_{CaN_2O_6} = 2{,}02$, мы получим

$$C^{1,25}_{C_2O_4H_2} C^{2,02}_{CaN_2O_6} / C^{3,88}_{NO_3H};$$

это приводит к выражению

$$\left(\frac{x}{V}\right)^{3,27} = K\left(\frac{1-x}{V}\right)^{3,88}, \quad \text{или} \quad \frac{x}{(1-x)^{1,18}} V^{0,18} = \text{const},$$

следовательно, $b = 0{,}18$.

Для сравнения опытных данных с вычисленными я приведу значения $x$, соответствующие крайним пределам $V$ при 0° ⟨(табл. 12)⟩.

⟨Таблица 12⟩

| ⟨Кислота⟩ | $V$ | $x$ | $b$ |
|---|---|---|---|
| $HNO_3$ | 0,2<br>8 | 0,0833<br>0,0512 | +0,18 |
| $HCl$ | 0,2<br>8 | 0,0517<br>0,049 | +0,06 |
| $H_2SO_4$ | 2<br>16 | 0,035<br>0,0457 | −0,1 |

Из табл. ⟨12⟩ можно убедиться в достаточной близости опыта и теории, хотя эта близость качественного характера. В самом деле, у азотной и соляной кислот $b$ имеет положительную величину и $x$ уменьшается с возрастанием $V$. Для серной кислоты $b$ имеет отрицательную величину и $x$ растет с увеличением $V$. Более того, уменьшение $x$ более значительно у азотной кислоты, для которой $b$ имеет наибольшее значение. Эти особенности не согласуются с положениями теории Гульдберга и Вааге.

4. Затем имеются исследования Энгеля [23*] над растворимостью углекислой магнезии ($y$) в воде, насыщенной угольной кислотой под разными давлениями ($x$), результаты которых могут быть выражены следующей

[23*] C. r. Acad. Sci., 1885, t. 100, p. 352, 444.

формулой:

$$x^{0,37} = ky.$$

По нашей теории, для этого случая, полагая $i_{CO_2} = 1$, $i_{Mg(CO_3H)_2} = 2,64$, получаем

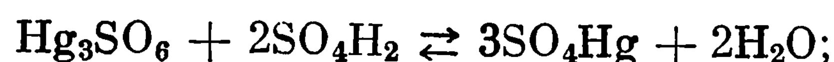
$$C^{2,64}_{Mg(CO_3H)_2}/C_{CO_2} = K,$$

следовательно,

$$x^{0,379} = ky.$$

По Гульдбергу и Вааге должно иметь место уравнение $x = ky$.

5. Наконец, существует исследование Ле Шателье [24*] равновесия между основной сернокислой солью ртути и серной кислотой:



$$Hg_3SO_6 + 2SO_4H_2 \rightleftarrows 3SO_4Hg + 2H_2O;$$

по нашей теории, полагая для этого случая $i_{SO_4H_2} = 2,06$ и $i_{HgSO_4} = 0,98$, получим

$$C^{3\times 0,98}_{SO_4Hg}/C^{2\times 2,06}_{H_2SO_4} = K,$$

и, следовательно, если обозначить, в соответствии с представлениями Ле Шателье, через $A$ количество серной кислоты и через $S$ — сернокислой ртути в данном объеме, то

$$A^{1,4} = kS,$$

Ле Шателье нашел ⟨выражение⟩

$$A^{1,58} = kS.$$

Прилагая к этому случаю теорию Гульдберга и Вааге, мы должны получить $A^{0,67} = kS$.

Мы рассмотрели несколько случаев равновесия в водных растворах. Нам кажется, что во всех этих случаях есть достаточное соответствие между результатами опыта и высказанной теорией.

## Б. РАВНОВЕСИЕ ПРИ ПЕРЕМЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Основные законы равновесия в водных растворах, выражаемые формулами

$$C_{''}^{\Sigma a_{''} i_{''}}/C_{'}^{\Sigma a_{'} i_{'}} = K \quad \text{и} \quad d \ln K/dT = q/2T^2,$$

не ограничиваются в своих приложениях только случаями химических равновесий [18]; они приложимы и к случаям физических равновесий при условии указанного выше разбавления ⟨растворов⟩. Законы растворимости находят в них прежде всего свое выражение. В этом случае имеется простое равновесие, которое может быть выражено схемой:

Нерастворенное вещество $\rightleftarrows$ Растворенное вещество.

---

[24*] Ibid., p. 737.

Отсюда выражение $\Sigma a_{,} i_{,}$, если его относить к растворенному веществу первой системы, должно равняться нулю, так что $C_{,}^{\Sigma a_{,} i_{,}} = 1$, в таком случае $C_{,,}$ будет обозначать концентрацию ($C$) растворенного тела и $\Sigma a_{,,} i_{,,}$ будет иметь величину $i$ соответственно данному случаю. Таким образом, получится $C^i = K$, т. е. концентрация растворенного вещества постоянна, если дан избыток этого вещества в нерастворенном состоянии. Подставляя это соотношение во вторую из приведенных выше формул, получим

$$d \ln C^i / dT = q/2T^2, \quad \text{или} \quad d \ln C/dT = q/2iT^2,$$

это уравнение связывает величину изменения $C$ (⟨в данном случае⟩ растворимости) с температурой и тепловым эффектом, соответствующим выделению из раствора килограмм-молекулярного количества растворенного вещества, иначе, с количеством теплоты, поглощаемой при растворении этого количества ⟨вещества⟩.

Прежде чем исследовать количественную сторону этого отношения, заметим, как было указано уже неоднократно, что з н а к т е п л о в о г о э ф ф е к т а ($q$), с о п р о в о ж д а ю щ е г о п р о ц е с с р а с т в о р е н и я, о п р е д е л я е т х а р а к т е р и з м е н е н и я р а с т в о р и м о с т и с т е м п е р а т у р о й ($d \ln C/dT$)[19]. Если при этом процессе происходит поглощение тепла — общий случай для растворения твердых тел, то наблюдается увеличение растворимости с повышением температуры. Наоборот, когда растворение сопровождается выделением тепла — общий случай для растворения газов, то имеет место уменьшение растворимости с температурой. Наконец, если теплота растворения равна нулю, растворимость при изменении температуры остается без изменения. В подтверждение сказанного можно привести несколько любопытных примеров.

1. Пошон[25*] показал, что уменьшение растворимости сульфата натрия выше 33° соответствует теплоте, появляющейся во время растворения ангидрида ($SO_4Na_2 \cdot H_2O$), который осаждается при этой температуре.

2. Алексеев обнаружил уменьшение растворимости бутилового спирта и уксусного эфира с повышением температуры[26*]: согласно ⟨представлениям⟩ Бертло[27*], эти вещества растворяются с выделением тепла.

3. Ле Шателье[28*] нашел те же соотношения для брома, эфира, сероуглерода и никотина; все они обладают растворимостью, уменьшающейся с температурой.

4. Наконец, совпадение условия $q = 0$ с отсутствием изменения растворимости было установлено Алексеевым[29*] для изобутилового спирта, для которого величина $q$ меняется с температурой. При 0° она отрицательна и становится положительной при более высоких температурах.

---

25* C. r. Acad. Sci., 1883, t. 97, p. 1555.
26* Ber. Dtsch. chem. Ges., 1876, Jg. 9, S. 1442.
27* *Berthelot M.* Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie. t. 1, Calorimetrie, P., 1879, p. 515.
28* C. r. Acad. Sci., 1855, t. 100, p. 442.
29* Bull. Soc. chim. France, 1884, t. 41, p. 393.

⟨Таблица 13⟩

| Название ⟨вещества⟩ | Температура, °C | Растворимость, % | $i$ | $q$ вычисленное | $q$ наблюденное |
|---|---|---|---|---|---|
| Щавелевая кислота | 0 | 5,2 | 1,25 | 8,2 | 8,5 |
| | 10 | 8,0 | | | |
| Щавелевокалиевая соль | 0 | 2,2 | 1,84 | 9,8 | 9,6 |
| | 10 | 3,1 | | | |
| Янтарная кислота | 0 | 2,88 | 1 | 6,9 | 6,7 |
| | 8,5 | 4,22 | | | |
| Салициловая кислота | 12,5 | 0,16 | 0,93 | 8,4 | 8,5 |
| | 81 | 2,44 | | | |
| Бензойная кислота | 4,5 | 0,1823 | 0,93 | 6,3 | 6,5 |
| | 5 | 2,1931 | | | |
| Двухромовокалиевая соль | 0 | 4,6 | 2,36 | 17,3 | 17 |
| | 10 | 7,4 | | | |
| Амиловый спирт | 0 | 4,23 | 0,93 | —3,1 | —2,8 |
| | 18 | 2,99 | | | |
| Анилин | 16 | 3,11 | 0,83 | 0,6 | 0,1 |
| | 55 | 3,58 | | | |
| Фенол | 1 | 7,12 | 0,84 | 1,2 | 2,1 |
| | 45 | 10,2 | | | |
| Окись бария | 0 | 1,5 | 2,69 | 16,3 | 15,2 |
| | 10 | 2,22 | | | |
| Известь | 15,6 | 0,129 | 2,59 | —2,8 | —2,8 |
| | 54,4 | 0,103 | | | |
| Нитрат бария | 0 | 5,2 | 2,19 | 8,8 | 9,4 |
| | 9 | | | | |
| Квасцы | 0 | 3 | | | |
| | 9,375 {8,25; 10,5} | {4; 4,1} 4,05 | 4,45 | 21,9 | 20,2 |
| Маннит | 17,5 {16,5; 18,5} | {16,07; 15,6} 15,835 | 0,97 | 4,8 | 4,6 |
| Сулема | 23 | 18,5 | | | |
| | 10 | 6,57 | 1,11 | 3,0 | 3,0 |
| | 50 | 11,84 | | | |
| Бертолетова соль | 0 | 3,3 | 1,78 | 11,0 | 10,0 |
| | 15,37 | 6,03 | | | |
| Борная кислота | 0 | 1,947 | 1,11 | 5,8 | 5,6 |
| | 12 | 2,92 | | | |
| Бура | 0 | 2,83 | 3,57 | 27,4 | 25,8 |
| | 10 | 4,65 | | | |

Параллельно с этим при температуре, для которой эта теплота равна нулю, растворимость не меняется с температурой. При более низких, а также при более высоких температурах это изменение имеет различный знак. Ле Шателье[30*] утверждает, что в общем то же наблюдается и для сернокислого кальция. С одной стороны, по данным Бертло, величина $q$ для данного вещества при 24° изменяет знак, переходя через нуль. С дру-

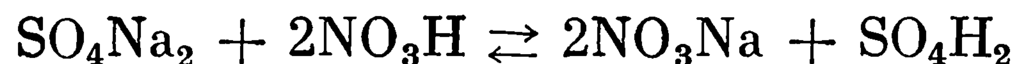
[30*] C. r. Acad. Sci., 1885, t. 100, p. 442.

гой стороны, по опытам Мариньяка, растворимость его наименьшая при 35°.

Основываясь на приведенном выше уравнении, можно, однако, предвидеть не одну качественную сторону явления. Величину $q$ можно вычислить на основе данных о растворимости, как в этом легко убедиться из табл. ⟨13⟩ [20].

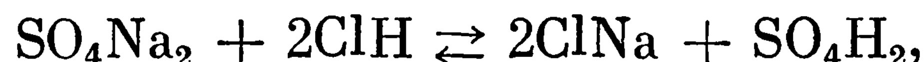
Что касается химического равновесия в водных растворах и его смещения с температурой, то в настоящее время имеются всего два случая, достаточно изученных, чтобы к ним можно было приложить нашу теорию.

1. Равновесие между азотной, серной и соляной кислотами и едким натром [31*]. В равновесии, выражаемом реакциями



$$SO_4Na_2 + 2NO_3H \rightleftarrows 2NO_3Na + SO_4H_2$$

и



$$SO_4Na_2 + 2ClH \rightleftarrows 2ClNa + SO_4H_2,$$

Оствальд определял относительную жадность азотной и серной кислот, с одной стороны, и соляной и серной — с другой, т. е. отношение концентраций ($C_{''} : C_{'}$). В обоих случаях он получил следующие результаты:

| Температура, °C | 0 | 10 |
|---|---|---|
| $NO_3H : SO_4H_2$ | 1,9 | 2,37 |
| $HCl : SO_4H_2$ | 1,93 | 2,37 |

Учитывая диссоциацию молекул, получим

$$i_{NO_3Na} = 1{,}82; \quad i_{SO_4H_2} = 2{,}06; \quad i_{NO_3H} = 1{,}94; \quad i_{SO_4Na_2} = 1{,}91;$$
$$i_{ClNa} = 1{,}89; \quad i_{ClH} = 1{,}98.$$

Наша теория дает для первого случая

$$C_{''}^{5,7}/C_{'}^{5,79} = K,$$

или приблизительно

$$(C_{''}/C_{'})^{5,745} = K,$$

и для второго случая

$$C_{''}^{5,84}/C_{'}^{5,87} = K,$$

или приблизительно

$$(C_{''}/C_{'})^{5,855} = K.$$ [21]

Отсюда уравнение

$$d \ln K/dT = q/2T^2$$

примет вид

$$\frac{d \ln (C_{''}/C_{'})}{dT} = \begin{cases} \dfrac{q}{11{,}49T^2} & \text{для первого случая} \\ \dfrac{q}{11{,}71T^2} & \text{для второго.} \end{cases}$$

[31*] J. prakt. Chem. Ser. 2, 1877, Bd. 16, S. 419.

⟨Таблица 14⟩

| Температура, °C | KI, г/л воды ($p$) | $q = 76T^2 \frac{d \ln P}{dT}$ | |
|---|---|---|---|
| 5 | 140 | | |
| 10 | 160 | 15 970 | 15 130 |
| 14 | 175 | 13 830 | |
| 20 | 204 | 16 330 | |
| 28 | 251 | 17 370 | |
| 39 | 300 | 11 570 | |
| 59 | 503 | 20 340 | |
| 67 | 560 | 11 510 | |
| 85 | 738 | 14 150 | |

После интегрирования получаем

$$11{,}49 \text{ и } 11{,}71 \{\ln (C_{''}/C_{'})_{T_1} - \ln (C_{''}/C_{'})_{T_2}\} = q(1/T_1 - 1/T_2).$$

Подставляя сюда $T_1 = 333$, $T_2 = 273$, $(C_{''}/C_{'})_{T_1} = 2{,}37$ и соответственно $(C_{''}/C_{'})_{T_2} = 1{,}9$ или $1{,}93$, получим

$$11{,}49 (\ln 2{,}37 - \ln 1{,}93) = 60q/(273 \cdot 333), \quad q = 3848$$

и

$$11{,}71 (\ln 2{,}37 - \ln 1{,}93) = 60q/(273 \cdot 333), \quad q = 3644.$$

Но нейтрализация 80 кг едкого натра в разбавленном растворе дает 31 700 кал для серной кислоты и 27 400 для соляной и азотной кислот. Для величины $q$ мы получим отсюда 31 700—27 400 = 4300.

Заметим, что образование кислой соли вводит осложнения, не учтенные в расчетах.

2. Рассмотрим второй случай: *разложение водой двойной соли* $PbI_2 \cdot 2KI \cdot 2H_2O$, изученное Диттом[32*]. Процесс разложения останавливается, когда в воде будет находиться достаточное количество иодистого калия, изменяющееся с температурой. Эти количества представлены в табл. ⟨14⟩.

Изучаемое равновесие может быть представлено следующей реакцией:



$$PbI_2 \cdot 2KI \cdot 2H_2O \rightleftarrows PbI_2 + 2KI + 2H_2O.$$

Используя формулы

$$K = C_{''}^{\Sigma a_{''} i_{''}} / C_{'}^{\Sigma a_{'} i_{'}} \quad \text{и} \quad d \ln K/dT = q/2T^2,$$

получаем $\Sigma a_{'} i_{'} = 0$ и $\Sigma a_{''} i_{''} = 2 \cdot 1{,}9$. Величина $i$ для иодистого калия найдена равной $1{,}9^{22}$, следовательно,

$$3{,}8 \, d \ln C_{''}/dT = q/2T^2,$$

[32*] C. r. Acad. Sci., 1881, t. 92, p. 1341.

$C_{''}$ пропорционально $p$, $d \ln C_{''} = d \ln p$, поэтому

$$q = 7{,}6T^2 d \ln p/dT,$$

что дает для $q$ приведенное выше значение 15 130.

Совпадение с результатами опыта в этом случае очень хорошее, так как процесс образования $PbI_2 \cdot 2KI \cdot 2H_2O$, если отнести его к твердому KI, выделяет 4620 кал [33*], в то время как растворение 2KI, согласно результатам Бертло и Томсена [34*], поглощает 2·5300 или 2·5100 кал. Следовательно, $q = 4620 + (10\,600$ или $10\,200) = 15\,220$ или 14 820 кал в зависимости от точности наблюдения.

## IX. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ $K$ И РАБОТОЙ $E$, КОТОРУЮ МОЖЕТ ПРОИЗВЕСТИ ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

Существует очень простой и легкий способ измерить «химическую силу», стремящуюся произвести реакцию. Стоит только приложить к данному превращению силу, которую известным образом можно изменять, и определить затем ее величину, необходимую для того, чтобы остановить реакцию.

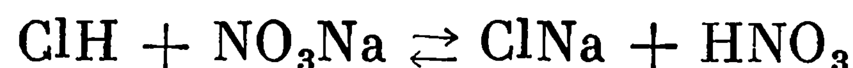
Этот способ, не отличающийся существенно от общего способа измерения сил, находит применение и в химии, если пользоваться электричеством как силой, тормозящей превращение. В самом деле, если известно, что даже такое соединение, как хлористый калий, образование которого сопровождается действием наиболее энергичных химических сил, способно разлагаться током известной электродвижущей силы, то, очевидно, оказывается возможным всяким химическим силам, стремящимся произвести превращение, противопоставить электродвижущую силу, достаточно большую, чтобы остановить реакцию. Эта электродвижущая сила и будет точной мерой химической силы, проявлению которой она препятствует. Это рассуждение можно упростить, если учесть, что электродвижущая сила, необходимая для остановки превращения, в точности равна той, которую реакция может сама произвести, когда образует его гальванический элемент. Следовательно, эта последняя сила измеряет также и ту, которая стремится произвести реакцию [23].

Отсюда вытекает следующее положение, которое должно быть выполнено, если имеется равновесие, обусловленное одновременным присутствием двух систем. Это происходит в случаях гомогенного и гетерогенного равновесий. Сила, стремящаяся произвести превращение, должна равняться при этих условиях нулю, иначе равновесие будет перемещаться в сторону той или другой системы. Отсюда электродвижущая сила, порождаемая превращением, если считать последнее происходящим в галь-

[33*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1882, Jg. 15, S. 3084.
[34*] *Berthelot M.* Essai de mécanique chimique fondée sur la termochimie, t. 1, p. 515.

ваническом элементе, будет также равна нулю. Таково положение знаний об электрической энергии системы. Из этого положения можно вывести некоторые следствия.

Обозначим через $E$ электродвижущую силу, выраженную в калориях, которую порождает переход второй системы в первую. В этом случае $E$ есть не что иное, как работа в форме электричества, которая будет выделена в том случае, если произойдет описанное превращение с молекулярными количествами, выраженными в килограммах. В равновесии



$$ClH + NO_3Na \rightleftarrows ClNa + HNO_3$$

$E$ представляет электрическую работу (в калориях), которую произведут 58,5 кг $ClNa$ и 63 кг $HNO_3$, превращаясь в 36,5 кг $HCl$ и в 85 кг $NO_3Na$. Однако, поскольку эта электродвижущая сила зависит также от концентрации превращающихся веществ, то необходимо заметить, что при дальнейшем употреблении символа $E$ будет всегда подразумеваться единичная концентрация, соответствующая содержанию в 1 м$^3$ молекулярных количеств исследуемых веществ.

Договорившись об этом, легко вывести законы равновесия, которые уже были найдены выше и связать постоянную $K$ с новой величиной $E$. Для этого стоит только произвести следующий цикл обратимых превращений при постоянной температуре. Превратим при концентрации, равной 1, килограмм-молекулярное количество второй системы в первую той же концентрации. Далее предположим, что превращение совершается в гальваническом элементе, производящем электродвижущую силу, равную $E$, и притом обратимом. Пусть затем первая система изменит свой объем также обратимым путем, например, в цилиндре с полупроницаемой перегородкой, погруженном в растворитель (в случае растворов). Это изменение придаст ей концентрацию $C_,$ и совершит известную работу, обозначенную в схеме буквой $A_,$. Третья фаза будет состоять в воспроизведении второй системы, на этот раз при концентрации $C_{,,}$. Процесс предполагается обратимым и происходящим в гальваническом элементе с освобождением электродвижущей силы $X$. Наконец, опять обратимым образом восстановим начальную концентрацию второй системы, что даст работу, обозначенную $A_{,,}$ ⟨(см. рис. 6)⟩.

Этот цикл обратимых превращений, произведенный при постоянной температуре, приводит к следующему соотношению:

$$E + A_, + X + A_{,,} = 0,$$

в которое можно ввести указанное выше условие равновесия. Последнее состоит в том, что переход от одной равновесной системы к другой не дает работы и что, следовательно, если $C_,$ и $C_{,,}$ представляют собой концентрации, соответствующие равновесию, то электрическая работа $X$ равна нулю, что приводит к соотношению

$$E + A_, + A_{,,} = 0.$$

Остается ввести в это выражение величины работ $A_{\prime}$ и $A_{\prime\prime}$ и выразить все в калориях. На основании предыдущих рассуждений

$$A_{\prime} = AP_{\prime} \ln \frac{1}{C_{\prime}} \quad \text{и} \quad A_{\prime\prime} = AP_{\prime\prime} \ln C_{\prime\prime},$$

где $P_{\prime}$ и $P_{\prime\prime}$ обозначают давления системы при концентрации, равной единице, давления в обыкновенном смысле, если дело идет о газовых смесях, и давления осмотические в случае растворов. Вводя эти значения, мы придем к равенству

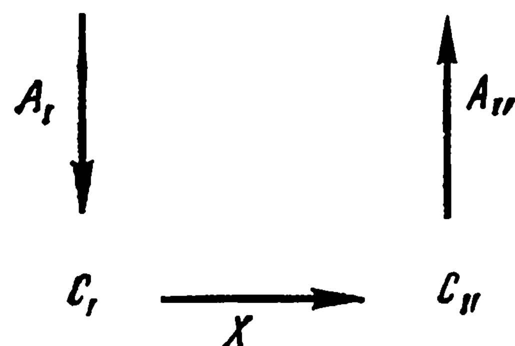



Рис. 6

$$E + AP_{\prime} \ln \frac{1}{C_{\prime}} + AP_{\prime\prime} \ln C_{\prime\prime} = 0,$$

которое можно преобразовать в

$$E = A \ln \frac{C_{\prime\prime}^{P_{\prime\prime}}}{C_{\prime}^{P_{\prime}}} = 0.$$

Заметив, что при данной температуре $E$ постоянно, мы получим

$$C_{\prime\prime}^{P_{\prime\prime}} / C_{\prime}^{P_{\prime}} = \text{const}$$

как закон равновесия.

Таким образом, мы вновь приходим к уже найденному выше закону равновесия гомогенных и гетерогенных систем в растворенном и газообразном состояниях. В нем можно произвести уже известные подстановки:

1) для газов $P_{\prime} = n_{\prime}RT$ и $P_{\prime\prime} = n_{\prime\prime}RT$;

2) для растворов $P_{\prime} = RT\Sigma a_{\prime}i_{\prime}$ и $P_{\prime\prime} = RT\Sigma a_{\prime\prime}i_{\prime\prime}$, что приводит к равенству

$$\ln \frac{C_{\prime\prime}^{n_{\prime\prime}}}{C_{\prime}^{n_{\prime}}}, \quad \text{или} \quad \ln \frac{C_{\prime\prime}^{\Sigma a_{\prime\prime} i_{\prime\prime}}}{C_{\prime}^{\Sigma a_{\prime} i_{\prime}}} = \frac{E}{ART} = -\frac{E}{2T}.$$

Главным следствием изложенного является, однако, не тот новый и простой путь, которым найдены и, таким образом, вновь подтверждены прежние соотношения, но то обстоятельство, что всякий случай равновесия является теперь связанным с электродвижущей силой, т. е. с работой, проведенной данным превращением. Всякое равновесие определяет теперь работу сродства или электродвижущую силу, производимую процессом, и, что важнее, всякое определение электродвижущей силы при известных условиях есть вместе с тем также данное для равновесия, к которому стремится превращение.

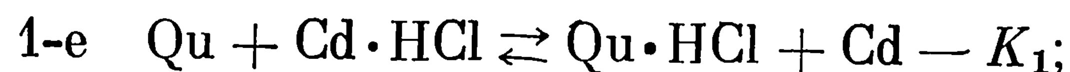
Мне остается теперь вывести из всего предыдущего известное соотношение между величинами, полученными при изучении случаев равновесия, соотношение, подтверждаемое опытом. Чтобы держаться какого-либо определенного примера, выведем его для следующих трех случаев распределения хлористоводородной кислоты:

1-е между хинином (Qu) и кодеином (Cd),

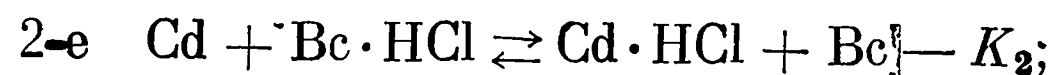
2-е между кодеином (Cd) и бруцином (Bc),

3-е между бруцином (Bc) и хинином (Qu).

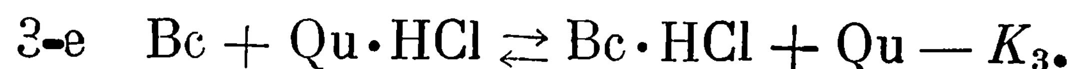
Для точного установления этого соотношения нам необходимо знать константы равновесия, обозначенные выше через $K$. Эти три случая равновесия дают три различные величины $K$:



1-е $\mathrm{Qu + Cd \cdot HCl \rightleftarrows Qu \cdot HCl + Cd} - K_1$;



2-е $\mathrm{Cd + Bc \cdot HCl \rightleftarrows Cd \cdot HCl + Bc} - K_2$;



3-е $\mathrm{Bc + Qu \cdot HCl \rightleftarrows Bc \cdot HCl + Qu} - K_3$.

На основании предыдущих рассуждений эти три величины $K$ связаны следующим образом с электродвижущими силами $E_1$, $E_2$ и $E_3$, производимыми в каждом случае превращениями второй системы в первую:

$$\ln K_1 = -E_1/2T;\ \ln K_2 = -E_2/2T \text{ и } \ln K_3 = -E_3/2T.$$

Суммы всех трех электродвижущих сил должны равняться нулю, так как результат этих трех превращений равен нулю. Таким образом,

$$\ln K_1 + \ln K_2 + \ln K_3 = -(E_1 + E_2 + E_3)/2T = 0,$$

следовательно, $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 1$, или, в виде общего положения, «п р о и з в е д е н и е п о с т о я н н ы х в ц и к л е р а в н о в е с и й р а в н о е д и н и ц е».

Это положение было доказано Желле [35*], изучившим эти три случая равновесия. Автор, однако, не пользовался для выражения результатов своего исследования величинами $K$. Но он вывел, что произведение отношений солей, находящихся в равновесии, равно единице. Приведем данные Желле.

| | | |
|---|---|---|
| 1-е | $\mathrm{Qu \cdot HCl : Cd \cdot HCl}$ | $= 2,03$ |
| 2-е | $\mathrm{Cd \cdot HCl : Bc \cdot HCl}$ | $= 1,58$ |
| 3-е | $\mathrm{Bc \cdot HCl : Qu \cdot HCl}$ | $= 0,32$ |
| | Произведение | 1,026 |

И действительно, выведенное выше выражение приводит к этому отношению, если положить $K = C_{''}^{\Sigma a_{''} i_{''}} / C_{'}^{\Sigma a_{'} i_{'}}$ и допустить по аналогии, что $\Sigma ai$ не отличаются заметно друг от друга, так что вместо $K_1 K_2 K_3 = 1$ можно написать

$$(C_{''}/C_{'})_1 \cdot (C_{''}/C_{'})_2 \cdot (C_{''}/C_{'})_3 = 1.$$

Это и было найдено Желле.

---

35* Trans. Roy. Irish Acad., 1875, vol. 25, p. 371.

# 3

# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ[1]

Ознакомление с двумя важными статьями Сванте Аррениуса об электропроводности электролитов [1*] побудило меня заняться изучением зависимости, связывающей явления химического равновесия с основными электрическими параметрами: электропроводностью, электродвижущей силой и плотностью тока. Я собираюсь изложить здесь свои последние соображения, поскольку, с одной стороны, они находятся в полном согласии с теорией равновесия, описанной в моей предыдущей работе [2*] С другой стороны, принцип, который я собираюсь установить в этой статье, позволяет вывести законы, приведенные в упомянутой работе [2], самым простым образом; поэтому данная статья является необходимым к ней добавлением.

Принцип химического равновесия, о котором пойдет здесь речь, непосредственно вытекает из простого положения механики, которое служит для измерения сил вообще. Например, при любом взвешивании мы противопоставляем силе, которую нам надо определить, известную нам силу определенной, но переменной величины. Далее мы изменяем эту силу, пока не установится равновесие. Таким образом, мы уравниваем силы, ту, которую нужно определить, с той, которая известна.

Соображение, аналогичное этому, может служить для измерения химических сил, если правильно выбрать природу противодействующей силы. Величина последней должна быть известной и переменной. При этом достаточно так изменить эту величину, чтобы она уравновесила действия химических сил.

Такой метод измерения химических сил легко найдет себе приложение, если воспользоваться электричеством как силой, противодействующей изменению. Действительно, известно, что соединения типа хлорида калия, образование которых происходит под действием наиболее активных химических сил, разлагаются достаточно большой ЭДС. Вполне очевидно, что можно противопоставить любой химической силе, способной производить превращение, достаточно большую ЭДС, которая будет препятствовать осуществлению такого превращения. Эта ЭДС тогда окажется мерой химической силы, действию которой она препятствует.

Необходимо ввести небольшое упрощение в только что высказанное положение, допуская, что ЭДС, необходимая для предупреждения превращения, равна силе, которая его производит, если оно происходит

---

1* Bihand till kgl. Sv. Vet. Akad. Handl., 1884, Bd. 8, N 13/14.
2* Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux on dissous.— Kgl. sven. vetenskapsakad. handl., 1886, Bd. 21, N 17.

в гальваническом элементе. Следовательно, ЭДС измеряет ту силу, которая стремится произвести превращение.

Таким образом, остается лишь один шаг до формулировки «электрического» правила. Оно управляет химическим равновесием, когда одновременно сосуществуют две системы. Сила, которая стремится произвести превращение в этих условиях, должна быть равна нулю, без этого условия не будет равновесия, а будет происходить превращение в одном или другом направлении. Следовательно, сила (ЭДС), которая может произвести взаимное превращение обеих систем (находящихся в равновесных концентрациях), должна быть равна нулю.

Электрическое условие, установленное таким образом (ему должно удовлетворять химическое равновесие одновременно сосуществующих двух систем), с одной стороны, основывается на этих ранее известных соображениях, с другой — на совпадении, обнаруживаемом между следствиями, вытекающими из этого условия, и законов равновесия, установленных с помощью термодинамических принципов.

Вводя новое условие для познания законов химического равновесия, мы прежде всего покажем качественно, как можно предсказать возможность наступления состояния равновесия в данных условиях. Допустим, что в случае превращения второй системы при определенной концентрации в первую систему при той же концентрации в гальваническом элементе возникает ЭДС, равная $E$ калорий. Очевидно, что равновесие не наступит при одновременном присутствии обеих систем при указанных концентрациях. Как известно, ЭДС, которая возникает в результате превращения, зависит от концентрации вещества, испытывающего превращение и образующегося в гальваническом элементе. Для нашего примера, уменьшая концентрацию второй системы или увеличивая концентрацию первой системы, мы тем самым уменьшаем $E$ (см. рис. 6 предыдущей работы). Если подобное уменьшение приводит ее величину к нулю, то концентрации веществ становятся таковы, что обе системы будут сосуществовать друг с другом без какого-либо превращения, т. е. находиться в равновесии.

Теперь остается ввести в наши рассуждения количественные закономерности с помощью цикла обратимых превращений, осуществляемых при постоянной температуре.

1. Прежде всего, молекулярное количество второй системы в килограммах на единицу объема превращается в первую систему с одинаковой концентрацией, произведя в гальваническом элементе ЭДС, равную $E$ калорий. Это превращение обратимо, потому что ЭДС, которую оно производит, равна ЭДС, которая необходима для осуществления превращения в противоположном направлении.

2. Затем первая система при обратимом процессе приобретает концентрацию $C$, произведя работу, которую обозначим через $A$ (в калориях).

3. Превращение во второй системе, имеющей концентрацию $C$, должно осуществляться в гальваническом элементе, создавая ЭДС, равную $X$.

4. Наконец, устанавливается начальное положение благодаря тому, что вторая система в обратимом процессе приобретает начальную концентрацию, произведя работу $A$ (в калориях).

Согласно положениям термодинамики, сумма произведенной в этом обратимом цикле работы при постоянной температуре должна равняться нулю. Это можно выразить следующим уравнением:

$$E + A_{,} + X + A_{,,} = 0.$$

Оно позволяет определить величину ЭДС ($X$), которая производит превращения обеих систем при данных концентрациях, исходя из начальной ЭДС ($E$) при равенстве концентраций обеих систем. Рассуждая таким образом, имеем $C_{,}$ и $C_{,,}$ — концентрации, соответствующие состоянию равновесия. $X$ будет равен нулю, согласно упомянутым принципам термодинамики. Таким образом, мы получим количественное выражение

$$E + A_{,} + A_{,,} = 0.$$

Теперь остается еще определить величины, обозначенные через $A_{,}$ и $A_{,,}$, выражающие в калориях работу, произведенную при обратимом изменении концентрации при постоянной температуре.

Если речь идет о газообразных системах, подобное изменение концентрации может происходить в цилиндре с поршнем за счет изменения объема. Тогда $A_{,} = AP_{,} \ln (1/C_{,})$ и $A_{,,} = AP_{,,} \ln C_{,,}$, откуда следует

$$\ln (C_{,,}^{P_{,,}}/C_{,}^{P_{,}}) = -E/A.$$

Если речь идет о системах растворенных веществ, обратимое изменение концентрации также может быть осуществлено в цилиндре с поршнем. Но в этом случае цилиндр должен быть погружен в растворитель, который свободно проходит через полупроницаемую перегородку цилиндра, не пропускающую частицы растворенного вещества.

Наблюдаемая здесь зависимость совершенно идентична с предшествующей, лишь с тем различием, что $P_{,}$ и $P_{,,}$ выражают осмотическое давление (в килограммах на 1 м$^2$) обеих систем при соответственном равенстве концентраций. Напомним, что закон равновесия при постоянной температуре, выведенный из термодинамических предпосылок, выражается так:

$$C_{,,}^{P_{,,}}/C_{,}^{P_{,}} = \text{const},$$

где $P_{,}$ и $P_{,,}$ — давление или осмотическое давление обеих систем при одинаковых концентрациях для газов или жидких систем соответственно.

Постоянство этого выражения, вытекающего из закономерностей, описанных выше, сохраняется до тех пор, пока оно соответствует закону равновесия при постоянной температуре.

Необходимо добавить, что это постоянство проявляется и во влиянии температуры на равновесие, как это вытекает из обеих точек зрения. В самом деле, выражение

$$d \ln K/dT = q/2T^2,$$

полученное на основе термодинамических принципов, вытекает также из вновь выведенного электрического условия. Подставим в уравнение

$$\ln (C_{''}^{P''}/C_{'}^{P'}) = -E/A$$

значения $P_{''}$ и $P_{'}$ как они даны в цитированной работе:

$$P_{''} = RT\Sigma a_{''}i_{''} \quad \text{и} \quad P_{'} = RT\Sigma a_{'}i_{'}.$$

Тогда получим выражение

$$\ln (C_{''}^{\Sigma a_{''}i_{''}}/C_{'}^{\Sigma a_{'}i_{'}}) = -E/ART \; (AR = (1/423,55)\times 846,05 = 1,995),$$

в котором теперь величину $K$ заменит выражение

$$C_{''}^{\Sigma a_{''}i_{''}}/C_{'}^{\Sigma a_{'}i_{'}} = K;$$

тогда получим

$$\ln K = -E/2T$$

и, наконец,

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{E}{2T^2} - \frac{1}{2T}\frac{E}{T}.$$

Согласно Гельмгольцу и Чапски [3*], изменение ЭДС с температурой подчиняется уравнению $dE/dT = (E - q)/T$. Подставляя это уравнение в предыдущее, получим в окончательном виде

$$d\ln K/dT = q/2T^2\,{}^3,$$

что и требовалось доказать.

И с этой стороны мы снова имеем полное совпадение.

Исходя из электрического условия равновесия, о чем говорилось в начале статьи, можно вывести два закона равновесия, к которым приводят и термодинамические принципы.

1. Закон для равновесия при постоянной температуре, который может быть выражен соотношением

$$C_{''}^{\Sigma a_{''}i_{''}}/C_{'}^{\Sigma a_{'}i_{'}} = K. \qquad (1)$$

2. Закон равновесия при переменной температуре:

$$d\ln K/dT = -q/2T^2. \qquad (2)$$

Полученный результат позволяет сделать еще один шаг вперед и добавить к приведенным двум выражениям третье, о котором уже говорилось выше.

3. Физическое значение константы равновесия $K$:

$$\ln K = -E/2T. \qquad (3)$$

Новая закономерность, выражаемая уравнением (3), показывает, что каждое определение равновесия является в то же время определением

[3*] Sitzungsber. kgl. preuss. Akad., 1882, Bd. 22, S. 825; Wiedemann's Ann., 1884, Bd. 21, S. 209.

ЭДС, которая производит превращение, если оно осуществляется в гальваническом элементе в системах с одинаковой концентрацией [4]. В качестве примера рассмотрим равновесие между сульфгидратом аммония и продуктами его разложения по уравнению реакции



$$NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S.$$

Это равновесие было изучено Изамбером [4*], который определил максимальное давление ($P$) газообразных продуктов при определенной температуре и нашел следующее:

| | | |
|---|---|---|
| Температура ($T$), K | 273+9,5 | 273+25,1 |
| Давление ($P$), мм | 175 | 501 |
| ЭДС ($E$) = 4 $T$ ln (124,4$T/P$), кал | 5992 | 5132 |

Вычислим соответствующие значения $E$ согласно этим данным. Имеем

$$\ln K = -E/2T \quad \text{и} \quad C_{''}^{\Sigma a_{''} i_{''}}/C_{'}^{\Sigma a_{'} i_{'}} = K$$

и, следовательно,

$$E = -2T \ln (C_{''}^{\Sigma a_{''} i_{''}}/C_{'}^{\Sigma a_{'} i_{'}}).$$

Так как речь идет о газообразных системах, то

$$i = 1, \quad \Sigma a_{'} i_{'} = n_{'}; \quad \Sigma a_{''} i_{''} = n_{''},$$

выражения, в которых $n_{'} = 0$ и $n_{''} = 2$, что приводит к уравнению

$$E = -4T \ln C_{''}.$$

Равенство концентрации второй системы осуществляется в присутствии 17 кг $NH_3$ и 34 кг $H_2S$ (в м$^3$), или, если давление смеси — $PmM$, давление аммиака — $\frac{P}{2}\,mM$ и 0,761 г занимает объем, ⟨равный⟩ 1 л при 0° и 760 мм, концентрация $C_{''}$ будет равна

$$C_{''} = \frac{1}{17} \cdot 0{,}761 \cdot \frac{P}{2 \times 760} \cdot \frac{273}{T} = \frac{P}{124{,}4T},$$

следовательно, $E$ вычисляется из выражения

$$E = 4T \ln (124{,}4T/P).$$

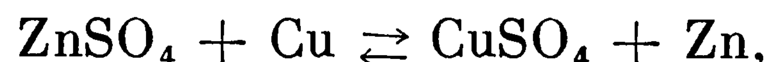
Полученная величина — примерно 6000 для 10° — показывает, что, если в гальваническом элементе при 10° происходит образование сульфгидрата аммония из газообразных аммиака и сероводорода, взятых в количестве 17 и 34 кг в 1 м$^3$, то получается ЭДС в 6000 кал, т. е. около 0,12 ЭДС элемента Даниеля.

С другой стороны, очевидно, что, поскольку константа равновесия связана с ЭДС в полученном уравнении, каждое определение ЭДС в строго фиксированных условиях дает нам возможность судить о равновесии, которое устанавливается в процессе превращения.

---

[4*] C. r. Acad. Sci., t. 42, p. 919.

Допустим, что элемент Даниеля производит ЭДС, равную 50 300 кал при температуре 0° C, если разлагающиеся сульфаты и продукты реакции имеют одну и ту же концентрацию. Например, если медь в виде сульфата ($CuSO_4$) отлагается в количестве 159 кг/м³ и если цинк растворяется, а раствор содержит 161 кг/м³ сульфата цинка, то конечное состояние равновесия можно записать в виде



$$ZnSO_4 + Cu \rightleftarrows CuSO_4 + Zn,$$

что хорошо изучено для 0°.

Действительно, мы имеем

$$\ln K = -E/2T \quad \text{и} \quad C_{''}^{\Sigma a_{''} i_{''}} / C_{'}^{\Sigma a_{'} i_{'}} = K$$

и, следовательно,

$$\ln\left(C_{''}^{\Sigma a_{''} i_{''}} / C_{'}^{\Sigma a_{'} i_{'}}\right) = -E/2T,$$

выражение, в котором $i_{CuSO_4} = i_{ZnSO_4} = 1$,

$$\Sigma a_{''} i_{''} = \Sigma a_{'} i_{'} = 1,$$

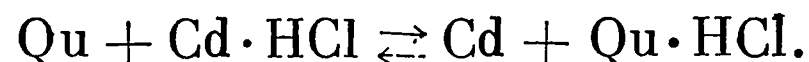
откуда следует

$$\ln (C_{'}/C_{''}) = 92{,}1; \quad C_{'}/C_{''} = 1040,$$

т. е. при 0° может установиться равновесие при одновременном присутствии цинка, меди и их сульфатов, если между этими солями имеется строго установленное соотношение, а именно цинка в 1040 раз больше чем меди.

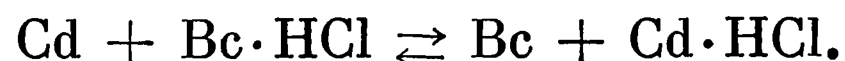
Если раньше мы рассматривали возможность применения полученного уравнения лишь в специальных случаях, то теперь нам остается установить его общее значение. Обратимся в связи с этим к работе Желле[5*] о равновесии, которое устанавливается при одновременном присутствии какого-либо алкалоида и хлористоводородной соли другого алкалоида. Взяв для своих опытов хинин (Qu), кодеин (Cd) и бруцин (Bc), он исследовал три случая, приведенные ниже:

1. Равновесие между хинином, кодеином и их хлористоводородными солями:



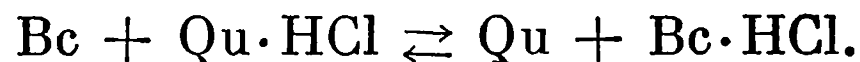
$$Qu + Cd \cdot HCl \rightleftarrows Cd + Qu \cdot HCl.$$

2. Равновесие между кодеином, бруцином и их хлористоводородными солями:



$$Cd + Bc \cdot HCl \rightleftarrows Bc + Cd \cdot HCl.$$

3. Равновесие между бруцином, хинином и их хлористоводородными солями:



$$Bc + Qu \cdot HCl \rightleftarrows Qu + Bc \cdot HCl.$$

Определив соотношение между двумя солями в трех различных случаях, Желле получил следующие результаты:

$$1)\ \frac{Qu \cdot HCl}{Cd \cdot HCl} = 2{,}03; \quad 2)\ \frac{Cd \cdot HCl}{Bc \cdot HCl} = 1{,}58; \quad 3)\ \frac{Bc \cdot HCl}{Qu \cdot HCl} = 0{,}32.$$

---

[5*] Trans. Roy. Irish Acad., 1875, vol. 25, p. 371.

Анализируя эти данные, он заметил, что произведение найденных трех величин близко к единице:

$$2{,}03 \times 1{,}58 \times 0{,}32 = 1{,}026.$$

Теперь мы можем показать приложимость общей закономерности, выведенной Желле, для специального случая, который мы рассмотрим ниже. Действительно, каждое из трех равновесий, о которых идет здесь речь, имеет при определенной температуре свою константу, скажем, $K_1$, $K_2$ и $K_3$ соответственно. В то же время каждое из превращений, которое приводит к этим равновесиям, осуществляют две системы (при одинаковой концентрации) и для второй системы существует ЭДС, которую можно обозначить соответственно для рассмотренных случаев как $E_1$, $E_2$ и $E_3$. Тогда полученная закономерность приводит к следующим уравнениям:

$$\ln K_1 = -E_1/2T; \ \ln K_2 = -E_2/2T; \ \ln K_3 = -E_3/2T,$$

откуда находим

$$\ln K_1K_2K_3 = (E_1 + E_2 + E_3)/2T.$$

Если теперь мы заметим, что сумма ЭДС, произведенных тремя превращениями, о которых шла речь, должна равняться нулю, так как сумма трех превращений не изменяет первоначального состояния, то мы имеем $E_1 + E_2 + E_3 = 0$, откуда $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 1$, т. е. произведение констант равновесия равно единице. Поскольку оно всегда будет одинаковым в любой серии аналогичных равновесий независимо от числа случаев, полученный результат можно формулировать следующим образом: «Произведение величин $K$ в цикле химических равновесий равно единице».

Теперь остается только отметить, что наблюдение Желле в свете этого вывода можно рассматривать как специальный случай. Так, исходя из установленой закономерности $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 1$, получим зависимость, установленную Желле, сделав соответствующую подстановку:

$$K_1 = C_1''^{\Sigma a_1''i_1''}/C_1'^{\Sigma a_1'i_1'}; \quad K_2 = C_2''^{\Sigma a_2''i_2''}/C_2'^{\Sigma a_2'i_2'}; \quad K_3 = C_3''^{\Sigma a_3''i_3''}/C_3'^{\Sigma a_3'i_3'}.$$

Отмечая полную аналогию для всех трех случаев, можем допустить

$$\sum a_1''i_1'' = \sum a_2''i_2'' = \sum a_3''i_3'' = \sum a_1'i_1' = \sum a_2'i_2' = \sum a_3'i_3'.$$

Откуда путем подстановки получаем новые уравнения с более простой зависимостью

$$\frac{C_1''}{C_1'} \cdot \frac{C_2''}{C_2'} \cdot \frac{C_3''}{C_3'} = 1$$

и, отмечая, что

$$\frac{C_1''}{C_1'} = \frac{\mathrm{Qu \cdot HCl}}{\mathrm{Cd \cdot HCl}}; \quad \frac{C_2''}{C_2'} = \frac{\mathrm{Cd \cdot HCl}}{\mathrm{Bc \cdot HCl}}; \quad \frac{C_3''}{C_3'} = \frac{\mathrm{Bc \cdot HCl}}{\mathrm{Qu \cdot HCl}},$$

приходим к закономерности, которая является также выражением результатов Желле.

# 4
# ОБЩИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ В РАЗБАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ[1]

Изучая свойства растворенных веществ для установления законов, управляющих химическим равновесием, я был поражен почти абсолютной тождественностью физических свойств растворов в достаточно разбавленном состоянии и газов.

В предшествующей работе [2], посвященной химическому равновесию, отмечая эту тождественность, я подчеркивал, что она должна служить главной цели: указывать на возможность приложения к разбавленным растворам законов, аналогичных законам Бойля и Гей-Люссака для газов. В этой статье я хотел бы дать характеристику некоторых общих свойств разбавленных растворов, которые, хотя и не представляют какой-либо ценности для учения о химическом раковесии, тем не менее столь любопытны, что заслуживают упоминания еще и потому, что их описание позволило предсказать в некоторых случаях поведение тех или иных растворов, подтвердившееся экспериментально [3].

Прежде чем указать на эти общие свойства и рассмотреть их детально, необходимо ознакомиться с точкой зрения, которая позволила выявить это неожиданное сходство между разбавленными растворами и газами.

Если сравним какое-либо вещество в растворенном и газообразном состояниях, то не обнаружим никакого сходства, за исключением гомогенности. Разница становится, однако, очень большой, если растворенное вещество поместим в сосуд с полупроницаемой перегородкой [1*], который погружен в другой сосуд с растворителем [4]. В этом случае раствор оказывает давление на перегородку, проявляя, таким образом, свойства газа.

В самом деле, осмотическая сила, стремясь заставить растворитель проникнуть в сосуд, если он заполнен раствором и закрыт, оказывает на полупроницаемую перегородку осмотическое давление.

Сходство раствора с газом в описанных условиях проявляется вплоть до мельчайших деталей, особенно если сравнивать раствор и газ в состоянии достаточно большого разбавления, чтобы можно было пренебречь взаимным действием и объемом газовых и растворенных частиц при разбавлении, чтобы раствор можно было назвать идеальным (аналогично идеальному газу).

Таким образом, осмотическое давление подчиняется двум основным законам газового состояния, а именно:

---

[1*] Перегородка, проницаемая для растворителя и непроницаемая для растворенного вещества. Подробности о ней см. в предыдущей статье [5].

⟨Таблица 1⟩

| Температура ($t$), °С | Осмотическое давление, мм | $0{,}649(1 + 0{,}00367t)$ | Температура ($t$), °С | Осмотическое давление, мм | $0{,}649(1 + 0{,}00367t)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 6,8 | 0,664 | 0,665 | 22 | 0,721 | 0,701 |
| 13,7 | 0,691 | 0,681 | 32 | 0,716 | 0,725 |
| 14,2 | 0,671 | 0,682 | 36 | 0,746 | 0,735 |
| 15,5 | 0,684 | 0,686 | | | |

1. Закон Бойля для растворов. Осмотическое давление пропорционально концентрации при постоянной температуре.

2. Закон Гей-Люссака для растворов. Осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре при постоянной концентрации.

Вот те аналогии, которые были доказаны и подробно рассмотрены в предыдущей нашей работе [5]. Они относятся к изменению давления в соответствующих условиях. Я хочу высказать здесь еще третье положение, связанное с абсолютной величиной этого давления и представляющее собой не что иное, как расширение сферы применимости закона Авогадро.

3. Закон Авогадро для растворов. Давление газа при определенной температуре при условии, что в данном объеме содержится одинаковое число частиц, равно осмотическому давлению большинства растворенных веществ в тех же условиях. Это давление равно 22,4 атм, если при 0° в 1 л содержится 1 моль растворенного вещества [6].

Следует отметить, что выражение «большинство веществ» включает также все газы, подчиняющиеся при растворении закону Генри, и также все вещества, которые вызывают в растворах молекулярное понижение точки замерзания, принятое Раулем за нормальное.

Прежде чем подробнее рассматривать, как далеко простирается равенство давлений, о чем идет здесь речь, я начну с рассмотрения частного случая — сравню давление некоторого газа, например водорода, с осмотическим давлением некоторого раствора, например раствора тростникового сахара в воде.

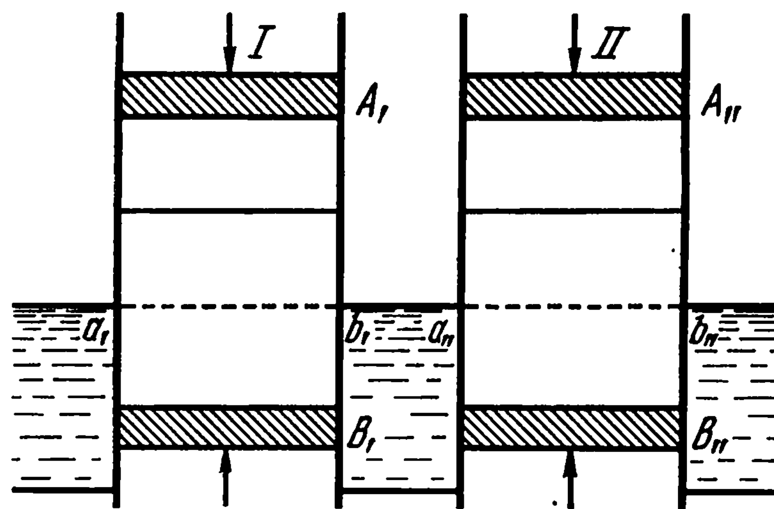
Согласно опытам В. Пфеффера [2*], осмотическое давление 1%-ного (по весу) раствора тростникового сахара в воде выражается следующими значениями (в атмосферах) при указанных температурах ⟨(табл. 1)⟩.

Вычисляя теперь давление водорода при тех же температурах и одинаковых объемах, содержащего то же число частиц, которое находится в нашем растворе тростникового сахара, мы получим ту же величину давления, почти тождественную с указанным в табл. ⟨1⟩ осмотическим давлением. В самом деле, так как раствор тростникового сахара содержит 1 г приблизительно в 100,6 см$^3$ раствора, а молекулярные веса сахара и водорода относятся как 342 : 2, то задача сводится к вычислению давления водорода при концентрации 2/342 г в 100,6 см, т. е. 0,0581 г в 1 л. Так как 1 л водорода при 0° и 1 атм давления весит 0,08956 г, то давление его рав-

[2*] *Pfeffer W.* Osmotische Untersuchungen. Leipzig: Engelman, 1877.

но 0,0581/0,08956 = 0,649 атм при 0° и 0,649 (1 + 0,00367$t$) при температуре $t$°.

Заметим, что равенство обеих величин, о которых здесь идет речь, имеет общее значение. С одной стороны, по закону Авогадро, все газы в описанных условиях имеют давление, равное давлению водорода, с другой — все вещества, которые обладают изотоническим коэффициентом, равным 2[3*], или молекулярным понижением точки замерзания — 18,5, т. е. все органические вещества в описанных условиях имеют ту же величину осмотического давления, как и тростниковый сахар.




Теперь рассмотрим нашу проблему во всей ее широте. Нам нужно доказать, что газы, следующие закону Генри, т. е. растворяющиеся пропорционально своему давлению, обладают в растворах осмотическим давлением, равным давлению их в газообразном состоянии.

Доказательство этого положения, содержащееся частично в предыдущей работе, может быть дано, если воспользоваться циклом обратимых изменений при постоянной температуре [7]. Представим себе два цилиндра I и II особого и одинакового устройств, из которых опишем только первый (I). На обоих концах он заперт поршнями $A_I$ и $B_I$ (см. рисунок) и разделен перегородкой $a_I b_I$. Над этой перегородкой находится раствор газообразного вещества с некоторым избытком ⟨этого вещества⟩, например кислорода и его водного раствора. Пусть до наступления насыщения концентрации газообразного и растворенного кислорода будут $c_I$ и $C_I$. Под перегородкой находится точно такой же раствор, как и над ней. Пусть сама перегородка проницаема для кислорода и непроницаема для воды. Наконец, пусть нижняя часть цилиндра погружена в воду, для которой стенка ниже уровня $a_I b_I$ проницаема и в то же время непроницаема для кислорода. Ясно, что, опуская оба поршня, можно ввести кислород в воду при сохранении, однако, постоянства концентраций во всех частях цилиндра. Кислород, таким образом, переходит в раствор, проникая через $a_I b_I$. Одновременно вода входит в цилиндр через его перегородку ниже уровня $a_I b_I$.

Этот процесс может быть произведен в обратном направлении, таким образом, он обратим.

После описания цилиндра I достаточно будет сказать, что цилиндр II отличается от него только концентрациями содержащихся в нем веществ, которые обозначены соответственно $c_{II}$ и $C_{II}$ для газообразного и растворенного кислорода.

Прежде чем осуществить цикл обратимых превращений, необходимый для нашего доказательства, найдем выражения для давлений и объемов,

[3*] *Vries H. de.* Turgorkraft.— Prinsheim's Jahrbücher, 1884.

о которых будет идти речь при расчете работы, производимой при этих изменениях.

Примем за единицу концентрации килограмм-моль, т. е. 32 кг кислорода в 1 м³. Тогда объем, занятый этим количеством, будет $1/C$, если концентрация равна $C$.

Примем давление кислорода при единице концентрации и температуре, о которой идет речь, равным $P$ кг на 1 м², а осмотическое давление водного раствора при тех же условиях равным $p$ кг на 1 м². Тогда давления для концентрации $C$ будут $P_C$ и $p_C$.

Произведем теперь при постоянной температуре следующий цикл обратимых изменений.

1. 32 кг растворенного кислорода в цилиндре II под перегородкой $a_{\prime\prime}b_{\prime\prime}$ переходят в газообразное состояние благодаря одновременному поднятию поршней $A_{\prime\prime}B_{\prime\prime}$, которые производят работу:

$$\frac{1}{c_{\prime\prime}}c_{\prime\prime}P-\frac{1}{C_{\prime\prime}}C_{\prime\prime}p=P-p\ \text{кгм}.$$

2. Полученный таким образом при концентрации $c_{\prime\prime}$ газообразный кислород подвергнется расширению в цилиндре с поршнем до тех пор, пока он не достигнет концентрации $c_{\prime}$. Совершенная при этом работа равна

$$\int\limits_{\frac{1}{C_{\prime\prime}}}^{\frac{1}{C_{\prime}}} P_C\,dV=\int\limits_{P_{C_{\prime\prime}}}^{P_{C_{\prime}}}(-V\,dP_C)=\int\limits_{c_{\prime\prime}}^{c_{\prime}}\left(-\frac{P}{c}\,dC\right)=P\ln\frac{c_{\prime\prime}}{c_{\prime}}.$$

3. Этот кислород переводится в цилиндр I в растворенное состояние — концентрация $C_{\prime}$, что достигается одновременным опусканием обоих поршней $B_1$ и $A_{\prime}$, которые производят таким образом работу $(P-p)$ кгм.

4. Кислород, полученный теперь вновь в растворенном состоянии, при концентрации $C_{\prime}$ снова приобретает начальную концентрацию $C_{\prime\prime}$ при помощи обратимого процесса. Для этого раствор вводится в цилиндр, погруженный в воду. Стенка последнего проницаема для воды и непроницаема для кислорода. Изменение объема при этом осуществляется движением поршня, который и производит работу $p\ln(C_{\prime}/C_{\prime\prime})$ кгм.

Так как на основании положений термодинамики сумма произведенных работ при этом процессе должна быть равна нулю, то мы получаем соотношение

$$P\ln\frac{c_{\prime\prime}}{c_{\prime}}+p\ln\frac{C_{\prime}}{C_{\prime\prime}}=0,$$

которое можно записать следующим образом:

$$c_{\prime\prime}^P/C_{\prime\prime}^p=c_{\prime}^P/C_{\prime}^p,$$

и так как оно справедливо для всякой другой пары концентраций, отвечающих состоянию насыщения $c$ и $C$, то это уравнение примет вид

$$c^P/C^p=\text{const}.$$

Сравнивая с этим выражением закон Генри, т. е. закон пропорциональности давления количеству растворенного газа

$$c/C = \text{const},$$

легко заметить, что давление газа $P$ и осмотическое давление его раствора $p$ должны быть равны друг другу, если газ подчиняется закону Генри. Это и требовалось доказать [8].

Полученное таким образом соотношение имеет ту особенность, что оно одновременно указывает на общность данного свойства и на природу тех случаев, которые являются исключениями из установленного правила. При этом исключения из нашего закона и отклонения от закона Генри ставятся на одну доску и оказывается, что оба вида отклонений имеют одну и ту же величину. Можно, например, указать, что хлористый водород, не подчиняющийся при растворении в воде закону Генри, будет иметь в растворенном состоянии осмотическое давление, отличающееся от его давления в состоянии газа. Отклонение от первого закона следует приписать химическому взаимодействию хлористого водорода с водой, которое несомненно играет важную роль и при растворении.

Другое соображение, которое позволяет нам привести нужные доказательства нашей точки зрения, исходит из соотношения между осмотическим давлением данного вещества и понижением точки замерзания при его растворении в данном растворителе. И на этот раз цикл обратимых изменений послужит нам для вывода изучаемой зависимости на основе принципов термодинамики.

Возьмем для этого какую-либо жидкость, имеющую точку плавления $T$ (в абсолютной шкале) и скрытую теплоту плавления $W$ кал/кг. Растворим в ней небольшое количество какого-нибудь вещества в отношении, например, 1 : 100 и примем, что осмотическое давление этого раствора равно $P$ кг/м$^2$, а температура замерзания $T - \Delta$. Тогда мы можем произвести следующий цикл обратимых превращений.

1. Раствор вводится в цилиндр с поршнем, погруженный в растворитель, который может проходить через полупроницаемую перегородку, непроницаемую для растворенного вещества. Движением поршня отнимем из раствора 1 кг растворителя, который проходит через перегородку цилиндра. Если взять столь большое количество растворителя, чтобы его концентрация не изменилась в результате описанного процесса, то работа, производимая поршнем, будет равна $AP/1000S$ кал, где $A = 1/423{,}55$ и $S$ обозначает удельный вес растворителя.

2. Затем заморозим 1 кг растворителя при температуре $T$, получив $W$ кал. Затем охладим этот килограмм и наш раствор на $\Delta$ и введем опять в раствор 1 кг растворителя. При этом израсходуется количество тепла, необходимое для расплавления его при $T - \Delta$. Наконец, повысим температуру на $\Delta$, чтобы вернуться вновь к первоначальному состоянию.

Результат описанного цикла обратимых процессов будет следующий: $W$ кал поднимут температуру $T - \Delta$ до температуры $T$, так как они будут восприняты при температуре $T - \Delta$ и выделены при температуре $T$, причем будет произведена работа $AP/1000S$. Отсюда на основании поло-

жений термодинамики следует[4*]

$$\frac{AP}{1000S} = \frac{\Delta}{T} W. \qquad (1)$$

Введем теперь в это выражение молекулярное понижение точки замерзания и обозначим эту величину, предложенную Раулем, через $t$. Эта величина есть не что иное, как молекулярный вес ($m$) вещества, умноженный на понижение точки замерзания, производимое 1 кг этого вещества, растворенного в 100 г растворителя. Мы имеем, таким образом,

$$t = m\Delta. \qquad (2)$$

Затем вычислим осмотическое давление $P$ в кг на 1 м² (давление, которое должен произвести раствор 1 : 100, если оно равно давлению, которое имело бы то же вещество в газообразном состоянии, и если мы примем, что раствор 1 : 100 содержит 1 г растворенного вещества на $101/S$ мл, т. е. $1000S/101$ г в 1 л). Для газов, например водорода, это давление выразится ка

$$\frac{1000S/101}{0{,}08956} \cdot 10\,333 \cdot \frac{T}{273} \text{ кг/м}^2,$$

откуда для вещества молекулярного веса $m$ это давление равно

$$P = \frac{2}{m} \cdot \frac{1000 \cdot 10\,333ST}{101 \cdot 0{,}08956 \cdot 273}. \qquad (3)$$

Подставив затем уравнения (2) и (3) в выражение (1), мы получаем равенство

$$2 \cdot 10333AT^2 = 101 \cdot 0{,}08956 \cdot 273Wt,$$

откуда (при $A = 1/423{,}55$)

$$t = 0{,}01976T^2/W.$$

Полученное соотношение может служить для вычисления молекулярного понижения точки замерзания, которое производит в данном растворителе вещество, обладающее осмотическим давлением, равным ⟨давлению⟩, производимому им при тех же условиях концентрации и температуры в газообразном состоянии. При помощи этой формулы было определено молекулярное понижение температуры замерзания для таких растворителей, как вода, уксусная кислота, муравьиная кислота, бензол и нитробензол, так как известны их температуры замерзания ($T$) и скрытая теплота замерзания ($W$), и, кроме того, Рауль исследовал молекулярное понижение ($t$) точки замерзания в этих растворителях для большого числа различных веществ. Результаты этой работы приведены в табл. ⟨2⟩.

Вычислив эти значения молекулярного понижения точки замерзания, было очень интересно сопоставить их с экспериментально полученными

[4*] Принимая это выражение, мы пренебрегаем небольшой разностью удельных теплот. Это упрощение оправдывается малой величиной $\Delta$ для растворов, о которых идет речь [9].

⟨Таблица 2⟩

| Растворитель | Температура замерзания ($T$), °C | Скрытая теплота замерзания ($W$) | $t = 0{,}0197 \frac{T^2}{W}$ | Нормальное понижение температуры замерзания |
|---|---|---|---|---|
| Вода | 273 | 79,0 | 18,7 | 18,5 |
| Уксусная кислота | 273+16,75 | 43,2 [5*, 6*] | 38,3 | 38,6 |
| Муравьиная кислота | 273+8,52 | 55,6 [5*, 6*] | 28,1 | 27,7 |
| Бензол | 273+4,96 | 29,09 [6*] | 52,5 | 50 |
| Нитробензол | 273+5,2 | 23,3 [6*] | 68,6 | 70,7 |

значениями. При этом обнаружились столь частые величины совпадения, что Рауль считает первые величины нормальными.

В водных растворах Рауль нашел молекулярное понижение точки замерзания равным 18,5 для такого значительного числа веществ, что на основании этого предложил метод определения молекулярных весов. При этом он распространил на исследованные растворы установленный в этой работе закон Авогадро. Найденное Раулем молекулярное понижение 18,5 приближается к вычисленному нами 18,7.

Для растворов в уксусной кислоте Рауль принимает аналогичную величину равной 39. Она лежит в пределах ⟨между⟩ 33 и 43 для 56 из 59 исследованных веществ. Среднее значение данных Рауля: 38,6 — число, которое также близко к 38,4, рассчитанному нами. Для растворов в муравьиной кислоте Рауль принял величину ⟨молекулярного понижения⟩ 29, которая колеблется в пределах 26,1 и 29,7 для 9 из 10 исследованных случаев. Среднее значение ее из этих данных: 27,7 — число, близкое к полученной нами величине 28,1. Для бензола Рауль находит величину 50, которая колеблется в пределах ⟨между⟩ 46,3 и 52 в 42 из 51 исследованного случая. Это значение является средним из полученных данных и мало отклоняется от вычисленной нами величины 52,5 [7*].

Наконец, для нитробензола Рауль принимает величину 72, которая колеблется в пределах ⟨между⟩ 67,4 и 73,6 в 13 из 18 исследованных случаев. Среднее значение ее в этом случае — 70,7, и ⟨она⟩ отличается только немного от вычисленной нами величины 68,6.

Из приведенных выше доказательств ясно, что осмотическое давление большинства веществ равно давлению, которое произвели бы они в газообразном состоянии при тех же условиях температуры и концентрации.

Благодаря любезности О. Петтерссона, профессора Стокгольмского университета, имеется возможность сделать еще одно сравнение того же рода. В самом деле, Рауль [8*] исследовал среди других веществ также

[5*] *Berthelot M.* Essai de mécanique chimique. P., 1879.
[6*] *Pettersson O.*— J. prakt. Chem. Sér. 2, 1881, Bd. 24, S. 129.
[7*] Ann. chim. et phys. Sér. 5, 1883, t. 28.
[8*] Ibid.

бромистый этилен, скрытая теплота ($W$) замерзания которого была тогда неизвестна, но для которого эту последнюю величину можно вычислить, пользуясь полученным выше соотношением $t = 0{,}01976\ T^2/W$.

Так как точка замерзания бромистого этилена 7,92, то мы имеем, с одной стороны, $T = 273 + 7{,}92$, с другой — величину $t$ из наблюдений Рауля. Последний нашел для 5 из 7 исследованных веществ молекулярное понижение близким к 118, как следует из следующих данных:

| | |
|---|---|
| Сероуглерод | 116,6 |
| Хлороформ | 118,4 |
| Бензол | 119,2 |
| Эфир | 117,5 |
| Хлористый мышьяк | 118,1 |
| Среднее | 117,9 |

Подставляя эти величины, мы получим $W = 13{,}2$.

Чтобы подтвердить это заключение и, следовательно, вывод, на который он опирается, я просил Петтерссона определить скрытую теплоту плавления бромистого этилена, сообщив ему предполагаемую мной величину. Вот что пишет он мне от 28 июня 1885 г. о препарате, очищенном вымораживанием: «Количество теплоты, которое выделилось при замерзании, хотя не совсем совпадает с числом 13,2, но все же лежит так близко к нему, что вы едва ли можете ожидать лучшего совпадения от такого вещества, как этот бромид».

Три опыта дали: 1) $W = 13{,}05$; 2) $W = 12{,}88$; 3) $W = 12{,}89$. Пользуюсь случаем выразить шведскому химику мою искреннюю благодарность.

---

## 5

# О НАСТУПЛЕНИИ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ[1]

Как известно, существует ряд явлений химического разложения, например разложение карбамината аммония ($CO_2N_2H_6$) на двуокись углерода и аммиак, которые обнаруживают глубокую аналогию с физическим явлением испарения. В первую очередь, в химическом превращении наблюдается образование пара и его конденсации. Во-вторых, здесь также устанавливается равновесие между разлагающимся веществом и газообразными продуктами его распада, если только опыт проводится в закрытом сосуде. В-третьих, в обоих случаях это состояние равновесия определяется максимальным давлением газообразных компонентов; и, наконец, изменение этого давления с температурой в обоих случаях связано тем же термодинамическим законом со скрытой теплотой испарения соответственно и с теплотой разложения. К этому ряду аналогий

я могу добавить еще одну полученную при наблюдении: в случае описанного здесь химического разложения существует так называемое критическое состояние, как оно уже давно было обнаружено для соответствующего физического явления.

Упоминаемое здесь критическое состояние, как известно, возникает при испарении потому, что когда жидкость и пар нагревают в замкнутом объеме, например в стеклянной трубке, то в конце концов все вещества в трубке оказываются в одинаковом состоянии. Возрастание температуры, следовательно, постоянно повышало плотность пара и уменьшало плотность жидкости, пока не наступило равенство плотностей веществ, находящихся в трубке. Я задался целью исследовать, может ли такого рода явление иметь место и в тех случаях, когда образование пара обусловлено, по-видимому, химическим разложением. Например, при достаточно сильном нагревании карбамината аммония наступает полное равенство между постоянно растущей плотностью пара смеси двуокиси углерода и аммиака и расширяющимися и, следовательно, уменьшающими плотность аммонийными солями.

Первые опыты действительно были проведены с карбаминатом аммония; довольно толстые трубки (толщина стенок 1—3 мм и длина примерно 10 см) были наполовину заполнены солью; после удаления оставшегося воздуха их запаивали, а затем нагревали на воздушной бане. Примерно при 140° соль плавится, а парообразная часть постепенно увеличивается за счет жидкой части. Но, несмотря на многочисленные опыты, в которых температура поднималась примерно до 230°, не удалось достичь искомого равенства между жидкостью и паром; все трубки взрывались.

Вторая серия опытов была поставлена с сульфгидратом аммония ($NH_5S$) таким же образом, как и при работе с карбаминатом, с той лишь разницей, что сульфгидрат аммония образовывался в этих трубках из аммиака и избыточного ⟨количества⟩ сероводорода. При нагревании также наблюдалось при той же температуре, что и в предыдущих опытах, плавление, однако здесь могла быть достигнута температура приблизительно 160°. Тогда также все трубки взрывались до наступления ожидаемого явления. Такой же отрицательный результат дали и опыты с бромистым фосфонием ($PH_4Br$); лишь в случае хлористого фосфония удалось наблюдать критическое состояние.

Поскольку полученные впервые Ожье соединения соляной кислоты и фосфористого водорода при нормальной температуре образуются из этих газов лишь при значительном давлении, не могли быть использованы трубки, применяемые в предыдущих опытах, ввиду трудности их заполнения. Поэтому здесь был использован аппарат Кайете, где смесь соляной кислоты и фосфина сжималась до одинаковых объемов. Таким образом можно было наполнить трубки аппарата до половины белыми кристаллами хлористого фосфония и затем нагревать на водяной бане. К 25° при этом начинается плавление, а между 50 и 51° и давлении 80—90 атм на самом деле исчезает поверхность раздела между жидкостью и паром, в связи с этим при охлаждении образуется облако тяжелого тумана, который характеризует критическое состояние.

Естественно, трудно решить, насколько правомерно рассматривать расплавленный хлористый фосфоний как соединение фосфина и соляной кислоты, а газообразную часть как их смесь. Однако несомненно, что у хлористого фосфония, испарение которого обусловлено химическим разложением, все-таки при 50° достигается одинаковое состояние пара и конденсированного вещества.

---

# 6

# ТОЧКА ПЕРЕХОДА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ[1]

## 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧКИ ПЕРЕХОДА ИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ СООБРАЖЕНИЙ

Химическое равновесие обычно наступает тогда, когда две различные формы одного и того же вещества существуют совместно, как, например, в случае частичного разложения карбоната кальция. Такое состояние можно выразить простым уравнением, для данного случая имеющим следующий вид:



$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2.$$

Таким образом, обе находящиеся в равновесии системы разделены знаком $\rightleftarrows$. Это указывает на наличие двух превращений, которые одновременно могут происходить во взаимопротивоположных направлениях, в результате чего и устанавливается равновесие обеих систем.

Очевидно, описываемое здесь химическое явление связано с физическим испарением, т. е. речь идет здесь также о равновесии двух агрегатных состояний вещества, подобно, например, случаю, который соответственно может быть описан уравнением



$$\text{Вода} \rightleftarrows \text{Водяной пар}.$$

В этом случае мы также имеем два превращения, которые одновременно протекают в двух противоположных направлениях.

Исходя из теоретических соображений, развитых несколько лет тому назад[1*], необходимо[2*] наряду с обычной формой равновесия иметь в виду другую форму химического равновесия, не менее важную, которая еще более увеличивает аналогию с областью физических явлений. Такое равновесие имеет место, например, в случае плавления точно так же, как и в только что упомянутом случае испарения.

Таким образом, в данном случае речь идет о двух различных системах, которые однако не могут сосуществовать совместно потому, что равнове-

---

1* *Van't Hoff J. H.* Études de dynamique chimique. Amsterdam, 1884, p. **139**—148.
2* Ibid., p. 139.

сие одной системы наступает выше определенной температуры, в то же время равновесие другой системы — ниже той же температуры, как, например, для случая воды и льда. Эта температура, соответствующая температуре плавления (точке плавления), в дальнейшем будет именоваться температурой точки перехода.

Обозначенное таким образом новое явление следует ожидать при наступлении равновесия тогда, когда несколько веществ не находятся ни в газообразном, ни в растворенном состоянии, например, в так называемых конденсированных системах. Таким образом, необходимо показать, что оно будет иметь место как неизбежное следствие простых, общеизвестных и общепризнанных законов. Примером могут служить условия равновесия растворенных веществ, в частности раствор двух солей, которые частично претерпели двойное разложение. Если при постоянной температуре выпарить раствор и удалить растворитель, то возможно наблюдать установившееся равновесие и в отсутствие растворителя.

В качестве первого вывода мы получаем ранее высказанную формулировку «несовместимости» конденсированных систем, согласно которой в конденсированном состоянии лишь одна из двух систем остается при наступлении равновесия. Действительно, при испарении упомянутого выше раствора солей наблюдается постепенное выпадение нескольких тел, в частности в данном случае трех различных солей; что же касается выделения четвертой соли, то здесь вступают в действие законы растворимости и химического равновесия. В соответствии с этими законами, для выпадения в осадок каждой из этих солей необходима определенная концентрация раствора, соответствующая состоянию насыщения [3*]. Эта концентрация находится в определенной зависимости от концентраций других растворенных солей. Оба эти условия после выпадения из раствора нескольких солей определяют установление новой концентрации. Однако при дальнейшем упаривании новая концентрация далее ⟨почти⟩ не изменяется и даже при выпаривании досуха остается далекой от насыщения. Поэтому не происходит полного выпадения в осадок данной соли. Из этой невозможности полного осаждения нескольких солей следует, что если они находятся в эквивалентных количествах, то вся образованная ими система конденсированная. Если же не существует никаких эквивалентных отношений между солями, т. е. некоторые соли находятся в избытке, то они могут выпадать в осадок. Следовательно, никогда обе системы не смогут находиться в конденсированном состоянии, и это подтверждается приведенными выше соображениями.

После того как мы показали, что исключается возможность сосуществования двух конденсированных систем, следует еще показать, что они не смогут существовать при любой определенной температуре. Для этого мы вновь рассмотрим описанное выше состояние, когда при упаривании

[3*] Если выпавшие в осадок соли смешиваются, то это утверждение несостоятельно В таком случае, как и при равновесии в случае этерификации, возможно сосуществование обеих систем в конденсированном состоянии.

раствора некоторые из находящихся в равновесии веществ частично выпадают в осадок, причем концентрация не выпадающего в осадок вещества при постоянной температуре весьма далека от насыщения. Если же концентрация, соответствующая насыщению, изменяется с температурой, а также и с условиями равновесия, установившегося в данном растворе, то нагревание или охлаждение раствора приводит к насыщению не выпавшего в осадок вещества. Это зависит в основном от температуры раствора. В таком случае возможно выпадение в осадок веществ. Это обусловлено одновременным существованием двух систем выше или ниже этой температуры. Отметим еще раз, что возможность существования таких систем выше или ниже определенной температуры, когда одна или другая из систем находится в состоянии равновесия, еще раз подчеркивает справедливость названия «температура точки перехода». Условия химического равновесия могут быть выражены в виде

$$F\,(C_{\prime\prime}\,.\;.\;.\,)/F\,(C_{\prime}\,.\;.\;.\,) = K, \tag{1}$$

где $F\,(C_{\prime\prime}\,.\;.\;.\,)$ — функция концентрации компонентов одной системы, а $F\,(C_{\prime}\,.\;.\;.\,)$ выражает то же самое для другой системы. Если теперь мы обозначим соответствующие концентрации насыщения через $c_{\prime}$ и $c_{\prime\prime}$, то получим при замещении в уравнении (1) величины $K$ на величину $M$

$$F\,(c_{\prime\prime}\,.\;.\;.)/F(c_{\prime}\,.\;.\;.) = M.$$

В общем с температурой изменяются лишь $K$ и $M$, они могут быть представлены на кривых, пересекающихся при определенных температурах $T$. Значения $K$ и $M$ при различных условиях могут быть как равны, так и не равны (больше или меньше одна другой).

Температура $T$ имеет значение, при котором выполняется условие химического равновесия, если в растворе имеется несколько веществ в состоянии насыщения. При упаривании эти вещества могут также выпадать в осадок, так как обе системы могут сосуществовать. Если величина $K$ будет больше величины $M$, то вторая система, а в обратном случае первая система будут выпадать в осадок. Если, однако, несколько компонентов частично выпадают в осадок, то можно в уравнении (1) значения $C_{\prime\prime}\,.\;.\;.$ и $C_{\prime}\,.\;.\;.$ заменить на $c_{\prime\prime}\,.\;.\;.$ и $c_{\prime}\,.\;.\;.$, однако в этом случае необходимо, чтобы $K$ было больше, чем $M$, и чтобы в растворе была концентрация, не сразу переходящая в концентрацию насыщения. Система, отвечающая этим условиям, не выпадает в осадок, тогда как если $K < M$, то из тех же самых соображений другая система должна отсутствовать. В соответствии со смыслом термина «температура точки перехода» при температуре $T$ происходит из-за изменений температуры полный переход обеих систем в конденсированное состояние.

## ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Поскольку существование так называемой температуры точки перехода у конденсированных систем было предсказано теоретически, ясно, что в основе этого находятся известные явления, которые и определяют

описанное выше поведение систем. Эти явления будут ниже кратко рассмотрены.

Прежде всего следует отметить, что явления, о которых идет речь, относятся лишь к плавлению и затвердеванию; действительно, температура плавления характеризует явления, происходящие при температуре точки перехода, если только каждая из обеих систем состоит из одного вещества, которое при повышении температуры обязательно становится жидким, а при ее понижении столь же обязательно — твердым. К явлениям плавления относится большая группа превращений диморфных тел, которые больше относятся к химическим явлениям и в то же время очень отчетливо показывают температуру точки перехода. За последнее время эти явления явились предметом многочисленных исследований [4*], существенным результатом которых было установление регулярного наступления температуры, полностью аналогичной температуре плавления, ниже или выше которой существует одна или другая модификация диморфного тела, соответствующая состоянию равновесия. Например, в случае серы, которая существует в виде моносимметрических или ромбических кристаллов, эта температура соответствует 95,6°, причем при более высокой температуре условиям равновесия соответствует первая форма, а при более низкой — вторая. При повышении температуры выше указанной точки наступает полное превращение. Таким образом, явление, сходное с плавлением, уже выходит за рамки физического процесса, но пока полностью не попадает в химическую область, так как образование другой кристаллической формы нельзя еще рассматривать, безусловно, как химическое превращение.

Существует, однако, и другая группа давно известных превращений, которые еще больше вторгаются в химическую область и все же сохраняют характерные явления температуры точки перехода; это так называемое плавление кристаллогидратов и гидратов в собственной кристаллизационной воде, как, например, в случае глауберовой соли при 30°. На то, что здесь речь идет не об обыкновенном процессе плавления, а о химическом превращении, самопроизвольно идущем выше определенной температуры (ниже ее это превращение протекает в обратном направлении), указывает (например, в случае глауберовой соли) сопутствующее плавлению выпадение в осадок обедненной кристаллизационной водной формы ($SO_4Na_2 \cdot H_2O$). Эти явления для кристаллогидратов давно известны и многократно подвергались изучению. За последние годы они тщательно исследовались и для многих других гидратов [5*].

---

[4*] *Lehmann O.* Ztschr. Krystallogr., 1877, Bd. 1, S.43, 97, 626; 1880, Bd. 4, S. 609; 1882, Bd. 6, S. 48; 1884, Bd. 8, S. 433; *Reicher L. Th.* De temperatuur der allotropische Verandering von de zwavel en haar afhankelijkheid van den druck. Amsterdam, 1883; *Wiedemann G.*— Wiedemann's Ann., 1882, Bd. 17, S. 561; *Gerner.*— C. r. Acad. Sci., 1884, t. 98, p. 810; *Le Chatelier A.*— C. r. Acad. Sci., 1866, t. 102, p. 917.

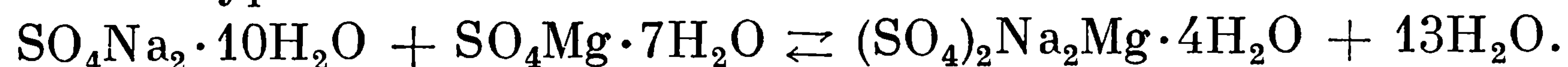
[5*] Гидрат сероуглерода: Duclaux P.— C. r. Acad. Sci., 1867, t. 104, p. 1099. Гидрат фосфористого водорода: *Cailletet L.*, *Bordet L.*— C. r. Acad. Sci., 1882, t. 95, p. 58. Гидраты сероводорода, селенистого водорода и хлорметила: *De Forcrand R.*— C. r. Acad. Sci., 1882, t. 94, p. 967. Гидраты сернистого ангидрида, брома, хлора, бро-

Таким образом, существование так называемой температуры точки перехода действительно установлено при разложении и образовании гидратов, т. е. при явлениях, химический характер которых может признаваться с трудом. В этих случаях речь идет об особых, специальных категориях так называемых молекулярных соединений, и здесь необходимо показать, что и, кроме этих соединений, при явно химическом глубоко идущем разложении температура точки перехода имеет место в признанной форме, и тем самым сложнейшие химические явления переплетаются с простым физическим плавлением [2]. Эта цель была достигнута в приведенном ниже исследовании.

## 2. НАБЛЮДАВШАЯСЯ ТЕМПЕРАТУРА ТОЧКИ ПЕРЕХОДА

### I. ТЕМПЕРАТУРА ТОЧКИ ПЕРЕХОДА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ

А. Астраханит. Исследуемое явление сначала наблюдалось при образовании двойной соли сульфата магния и натрия $(SO_4)_2MgNa_2 \cdot 4H_2O$ из сульфатов магния и натрия; оно во всех деталях соответствует изложенным выше теоретическим соображениям. Обе системы здесь — с одной стороны, сульфаты, с другой — вода и двойная соль, известная минералогически как астраханит, блодит, симонит. Изучаемое равновесие выражается уравнением



$$SO_4Na_2 \cdot 10H_2O + SO_4Mg \cdot 7H_2O \rightleftarrows (SO_4)_2Na_2Mg \cdot 4H_2O + 13H_2O.$$

В этом случае температура точки перехода 21,5°, что подтверждается нижеследующими наблюдениями:

1) если смешать при температуре ниже 21,5° мелко измельченный астраханит с водой в указанном выше соотношении, то смесь быстро застывает и превращается в совершенно сухие, твердые сульфаты. Этого не наблюдается при температуре свыше 21,5°;

2) мелко измельченная смесь сульфатов натрия и магния, взятая в молекулярном соотношении, совершенно не изменяется при температуре ниже 21,5° (в закрытом сосуде во избежание потери воды). При нагревании свыше 21,5° спустя длительный промежуток времени образуется астраханит, тогда как освободившаяся вода, по-видимому, способствует частичному плавлению смеси.

Следует добавить, что это превращение ускоряется при добавке астраханита, но оно может происходить и без добавки этой соли.

Это явление следует отличать от другого, протекающего при плавлении для смеси сульфатов магния и натрия при 26° с образованием соли $Na_2SO_4 \cdot H_2O$, при котором, кроме того, происходит и образование астраханита (подробнее мы рассмотрим этот процесс ниже), так что наступающее в конце концов равновесие остается неизменным;

---

нистого водорода: *Roozeboom B.*— Rec. trav. chim. Гидрат хлороформа: *Chancel A.*, *Parmentier A.*— C. r. Acad. Sci., 1884, t. 98, p. 27.

3) особенно четко прослеживается основная реакция образования астраханита, если сопутствующее ему увеличение объема рассматривается как характерный признак процесса. Увеличение же объема можно вычислить из известных удельных весов солей следующим образом:

а. Объем обоих сульфатов

$SO_4Na_2 \cdot 10\ H_2O$ = 322 г (удельный вес 1,48) — 217,6 см³

$SO_4Mg \cdot 7\ H_2O$ = 246 г (удельный вес 1,69) — 145,6 см³

Сумма 363,2 см³

б. Объем астраханита и воды

$4H_2O \cdot (SO_4)_2Na_2Mg$ = 334 г (удельный вес 2,25) — 148,4 см³

$13H_2O$ = 234 г (удельный вес 1) — 234 см³

Сумма 382,4 см³

Следует ожидать еще большего увеличения объема, если учесть, что происходит частичное растворение образовавшегося двойного сульфата.

Для наблюдения за изменением объема пользовались обычным дилатометром. Резервуар заполнялся соответствующей смесью солей, затем из него полностью удалялся воздух и резервуар наполнялся маслом, уровень которого можно было определять по миллиметровой шкале. Наблюдение состояло в том, что дилатометр постепенно нагревался от градуса к градусу, при этом изменения состава смеси солей, которым сопутствует изменение объема, наблюдались по высоте уровня масла. Наблюдающиеся при этом явления без учета специальных факторов кажутся весьма запутанными. Если же принимать во внимание эти факторы, то все оказывается очень просто

Для того чтобы это показать, мы рассмотрим наблюдения, сделанные вначале, а затем проанализируем природу наблюдавшихся явлений.

Если дилатометр сразу заполняется мелко измельченной смесью сульфатов, то температура может значительно превысить 21,5° до образования астраханита; такая смесь оставалась при 25° свыше 12 ч. [6*] Когда температура была доведена до 30°, то наступило образование $SO_4Na_2 \cdot H_2O$, сопровождавшееся уменьшением объема, причем эта соль сохранялась два часа, а затем началось образование астраханита [7*], сопровождавшееся увеличением объема. Если дилатометр оставляют при комнатной температуре, то исходный уровень масла возвращается; при этом образование астраханита происходит быстрее, так, например, при 25° оно уже очень заметно [8*] спустя 4 ч с дальнейшим постепенным ускорением [9*],

[6*] Уровень масла вначале 146 мм, спустя 12 ч — 147 мм.

[7*] Уровень масла вначале 169 мм, спустя 2 ч — 120; спустя $4^1/_2$ ч — 181 мм.

[8*] Уровень масла вначале 155 мм, спустя $4\ ^1/_2$ ч — 158 мм.

[9*] Наблюдения производились при 27°:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| спустя | 0 | 40 | 80 | 110 | 150 | 245 | 300 | 345 мин |
| уровень масла | 0 | 1 | 4 | 7 | 12 | 27 | 38 | 50 мм |

⟨Таблица 1⟩

| Температура, °С | Продолжительность опыта, ч | Прибор, заполненный сульфатной смесью | | Прибор, заполненный смесью сульфатов и астраханита | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Повышение уровня, мм | $D^0$, мм/ч | Повышение уровня, мм | $D^0$, мм/ч |
| 23,7 | 5 | 15 | 3 | 67 | 13 |
| 22,6 | 5 | 4 | 1 | 19 | 4 |
| 21,6 | 6 | 3 | 1/2 | 7 | 1 |
| 20,6 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 |

⟨Таблица 2⟩

| Температура, °С | Сульфатная смесь | | Смесь сульфатов и астраханита | | Температура, °С | Сульфатная смесь | | Смесь сульфатов и астраханита | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Уровень масла, мм | Повышение уровня на 1°, мм | Уровень масла, мм | Повышение уровня на 1°, мм | | Уровень масла, мм | Повышение уровня на 1°, мм | Уровень масла, мм | Повышение уровня на 1°, мм |
| 15,6 | 134 | | 135 | 12 | 23,6 | 251 | 8 | 399 | 14 |
| 16,6 | 141 | 7 | 147 | | 24,6 | 259 | 8 | 413 | 15 |
| 17,6 | 148 | 7 | 160 | 13 | 25,6 | 269 | 10 | 429 | 15 |
| 18,6 | 154 | 6 | 172 | 12 | 27,6 | 287 | 9 | 460 | 15 |
| 19,6 | 161 | 7 | 187 | 15 | 28,6 | 296 | 9 | 475 | 15 |
| 20,6 | 168 | 7 | 200 | 13 | 29,6 | 305 | 9 | 491 | 16 |
| 21,6 | 241 | 73 | 374 | 174 | 31,6 | 324 | — | 523 | 16 |
| 22,6 | 243 | 2 | 385 | 11 | 33,6 | — | — | 533 | 15 |

которое, видимо, стимулируется получившимся уже астраханитом. Результаты этих наблюдений побудили нас воспользоваться для работы еще вторым дилатометром, в который было внесено немного астраханита и в котором содержалось соответственно 27, 21 и 17 г сульфата натрия, сульфата магния и двойного сульфата. В этом случае образование солей наблюдалось проще, так при 25° происходило заметное образование астраханита [10*], которое шло значительно быстрее после достижения соответствующего значения температуры [11*]. Улучшились показания и первого дилатометра при многократном употреблении, хотя в обоих приборах наблюдались те же явления, однако во втором они проступали гораздо резче. Конечные результаты этих наблюдений приводятся ниже.

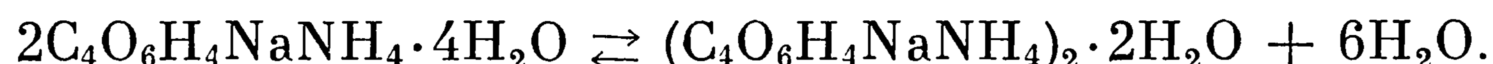
Сначала мы рассмотрим изменения уровня масла при различных температурах как следствие образования астраханита ⟨(табл. 1)⟩. При температуре 20,6° не происходит никакого образования астраханита, а при 21,6—23,7° оно четко заметно. Затем оба прибора некоторое время

[10*] Уровень масла вначале 283 мм; спустя 4 1/2 ч 290 мм.
[11*] Уровень масла вначале 294 мм, спустя 7 ч 361 мм (при 24°).

подогревались до 30°, чтобы вызвать превращение, и охлаждались до 20,6°; спустя 5 ч наблюдается понижение уровня масла соответственно на 14,75 и 18, как результат обратного превращения астраханита в этих условиях. Температура точки перехода (температура превращения), таким образом, находится между 20,6 и 21,6°, точнее, около 21,5°, особенно учитывая очень малую скорость превращения при 21,6°.

Для определения температуры точки перехода можно пользоваться дилатометрами, применяя и другую методику, в которой определяется окончательное установление уровня масла при повышении температуры на один градус. Полученные результаты приведены в табл. ⟨2⟩. Здесь особенно резко проявляется сопутствующее образованию астраханита расширение объема в интервале температур 20,6 и 21,6°. При этом также наблюдается резкое повышение уровня масла на 1° — соответственно 73 и 174, тогда как простое тепловое расширение для этого интервала температур составляет соответственно 7 и 14. При подобном расширении содержимое дилатометра полностью изменяется — оно почти на 2/3 становится жидким.

Б. Натрийаммонийрацемат. Образование двойной соли виннокислого натрийаммония представляет глубокую аналогию с описанным выше образованием астраханита. Если в том случае речь идет о двух сульфатах, которые соединяются в двойной сульфат, то здесь мы имеем дело с двумя тартратами — с двойной солью натрийаммония лево- и правовращающей винной кислоты $C_4O_6H_4NaNH_4 \cdot 4H_2O$,— образующими в конечном итоге соответствующий рацемат $(C_4O_6H_4NaNH_4)_2 \cdot 2H_2O$. Условия наступления равновесия выражаются следующим уравнением:



$$2C_4O_6H_4NaNH_4 \cdot 4H_2O \rightleftarrows (C_4O_6H_4NaNH_4)_2 \cdot 2H_2O + 6H_2O.$$

Температура точки перехода 27°, что подтверждается рассмотрением явлений:

1. Если смешать ниже 27° мелко измельченный натрийаммонийрацемат с водой в вышеуказанном соотношении, то образуется сначала жидкая кашица, которая спустя некоторый промежуток времени застывает в совершенно твердую массу, состоящую из обеих виннокислых солей. Этого не происходит при температуре ниже 27°.

2. Мелко измельченная смесь обоих тартратов, взятых в равных количествах при температуре ниже 27° в закрытом сосуде, не подвергается никаким изменениям. При нагревании этой смеси выше 27° спустя короткий или более длинный промежуток времени наблюдается образование рацемата. При этом освободившаяся вода вызывает частичное разбавление смеси.

3. Особенно хорошо наблюдается это явление, если пользоваться дилатометром, причем здесь также образование двойной соли сопровождается увеличением объема. Это увеличение объема может быть вычислено из хорошо известных удельных весов солей.

а. Объем обоих тартратов

$$4H_2O \cdot C_4O_6H_4NaNH_4 = 261 \text{ г (удельный вес } 1{,}58) — 165{,}2 \text{ см}^3$$

⟨Таблица 3⟩

| Температура, °C | Уровень масла, мм | Повышение уровня на 1°, мм | Температура, °C | Уровень масла, мм | Повышение уровня на 1°, мм |
|---|---|---|---|---|---|
| 16,7 | 350 | | 26,7 | 510 | 40 |
| 17,7 | 362 | 12 | 27,7 | 672 | 162 |
| 18,7 | 376 | 14 | 28,7 | 685 | 13 |
| 19,7 | 387 | 11 | 29,7 | 698 | 13 |
| 20,7 | 397 | 10 | 30,7 | 712 | 14 |
| 24,7 | 450 | 13 | 31,7 | 727 | 15 |
| 25,7 | 470 | 20 | | | |

б. Объем рацемата и воды

$H_2O \cdot C_4H_4O_6NaNH_4 = 207$ г (удельный вес 1,74) — 118,9 см³

$3H_2O = 54$ г (удельный вес 1) — 54 см³

Сумма 172,9 см³

Описанный выше дилатометр заполнялся тонко измельченной смесью обоих тартратов и рацемата, и в нем определялось повышение уровня масла при увеличении температуры на каждый градус ⟨(табл. 3)⟩.

Как видно из табл. ⟨3⟩, в интервале температур 26,7 и 27,7° С наблюдается резкое повышение уровня масла — на 162 единицы, тогда как обычное повышение на 1° С едва достигает 13 единиц. Кроме того, наблюдаемое при температуре 27,7° повышение уровня масла происходит очень медленно почти в течение 70 ч. При этом твердая соляная смесь частично разжижается и очень четко видны моносимметрические кристаллы образовавшегося рацемата. При более низкой температуре постепенно снова устанавливается первоначальный объем (396 с четвертью при 20° С), и смесь вновь становится абсолютно сухой и твердой.

В. Ацетат кальция и меди. Аналогичное явление наблюдается и в случае двойной соли — ацетата кальция и меди $(C_2H_3O_2)_4CaCu \cdot 8H_2O$, наступающее при образовании этой соли из двух простых солей



$$(C_2H_3O_2)_2Ca \cdot H_2O \text{ и } (C_2H_3O_2)_2Cu \cdot H_2O;$$

равновесие может быть выражено следующим уравнением:



$$(C_2H_3O_2)_4CaCu \cdot 8H_2O \rightleftarrows (C_2H_3O_2)_2Ca \cdot H_2O + (C_2H_3O_2)_2CuH_2O + 6H_2O.$$

Здесь температура точки перехода около 75°. Причем выше этой температуры двойная соль разлагается, тогда как в предыдущих случаях при повышении температуры происходило, наоборот, образование двойных солей. Примечательно, что это разложение, связанное с повышением температуры, сопровождается значительным уменьшением объема и характеризуется другими признаками, чем в предыдущих случаях, а именно переходом окраски из синей в зеленую. Об этом явлении пишет Райхер, подробно изучавший это превращение.

## II. ТЕМПЕРАТУРА ТОЧКИ ПЕРЕХОДА ПРИ ДВОЙНОМ РАЗЛОЖЕНИИ

С наступлением температуры точки перехода при образовании двойных солей, которые должны рассматриваться не как простые молекулярные соединения, явление, о котором выше шла речь, представляет собой чисто химическое разложение. Потому мы считали важным показать, что и в тех случаях, когда не может быть речи о простых молекулярных соединениях, точка перехода наступает в той же форме и охватывает не только определенную категорию полухимических явлений, но фактически и все разделы химии.

Действительно, в процессе двойного обмена сернокислого магния и хлористого натрия наблюдается чисто химическое превращение, которое полностью удовлетворяет всем изложенным выше требованиям. Подобное превращение приводит при повышении температуры к образованию астраханита и хлористого магния. Равновесие в этом случае выражается следующим уравнением:



$$2SO_4Mg \cdot 7H_2O + 2NaCl \rightleftarrows (SO_4)_2MgNa_2 \cdot 4H_2O + MgCl_2 \cdot 6H_2O + 4H_2O.$$

В этом случае также было показано наличие температуры точки перехода (+31°), существование которой доказывают следующие факторы.

1. Если смешать при температуре ниже 31° мелко измельченный астраханит с хлористым магнием и водой в соотношениях, соответствующих приведенному выше уравнению, то жидкая сначала смесь быстро застывает в совершенно твердую сухую массу, состоящую из хлористого натрия и сульфата магния. Этого, однако, не происходит при температуре выше 31°.

2. Тонкоизмельченная смесь сульфата магния и поваренной соли, взятая в молекулярном соотношении в закрытом сосуде, при температуре ниже 31° не претерпевает никаких изменений. При нагревании до температуры выше 31° постепенно происходит образование астраханита и хлористого магния, причем выделившаяся вода вызывает частичное разжижение солей.

3. Наконец, и в этом случае дилатометр может сослужить хорошую службу, так как образование астраханита, о котором здесь идет речь, сопровождается заметным увеличением объема, что следует ожидать, исходя из известных значений удельных весов:

а. Объем поваренной соли и сульфата магния

$2ClNa = 117$ г (удельный вес 2,13) — 54,2 см$^3$

$2MgSO_4 \cdot 7H_2O = 492$ г (удельный вес 1,69) — 290,2 см$^3$

Сумма 344,4 см$^3$

б. Объем астраханита, хлористого магния и воды

$(SO_4)_2MgNa_2 \cdot 4H_2O = 334$ г (удельный вес 2,25) — 148,4 см$^3$

$MgCl_2 \cdot 6H_2O + 4H_2O = 275$ г (удельный вес 1,29) — 213,2 см$^3$

Сумма 361,6 см$^3$

⟨Таблица 4⟩

| Температура, °C | Время опыта, ч | Повышение уровня, мм | $D^0$, мм/ч | Температура, °C | Время опыта, ч | Повышение уровня, мм | $D^0$, мм/ч |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 40 | 1 | 110 | 110 | 32,6 | 2 | 10 | 5 |
| 36 | $2^1/_2$ | 85 | 34 | 31,6 | 3 | 10 | 3 |
| 35 | $^1/_3$ | 10 | 30 | 30,6 | $1^3/_4$ | 0 | 0 |

⟨Таблица 5⟩

| Температура, °C | Уровень масла, мм | Повышение на 1°, мм | Температура, °C | Уровень масла, мм | Повышение на 1°, мм |
|---|---|---|---|---|---|
| 15,6 | 113 | | 33,6 | 504 | 8 |
| 25,6 | 196 | 8 | 34,6 | 512 | 8 |
| 27,6 | 213 | 8 | 35,6 | 520 | 8 |
| 28,6 | 220 | 7 | 36,6 | 528 | 8 |
| 29,6 | 228 | 8 | 37,6 | 536 | 8 |
| 30,6 | 239 | 11 | 38,6 | 545 | 9 |
| 31,6 | 488 | 249 | 39,6 | 554 | 9 |
| 32,6 | 496 | 8 | | | |

Дилатометр, на основе полученных наблюдений, заполнялся смесью, состоявшей из 11, 45 и 9 г поваренной соли, сульфата магния и астраханита, и в нем определялось повышение уровня масла при различных температурах как следствие образования астраханита; при этом были получены следующие результаты (табл. 4).

Образование астраханита имеет место при температурах 40—31,6°, но при температуре 30,6° оно уже не происходит. Если теперь нагреть прибор и затем охладить до температуры 30,6°, то отчетливо заметно обратное превращение астраханита, причем уровень масла падает в течение 5,5 ч на 4,5 мм. Таким образом, в этом случае температура точки перехода находится между 30,6 и 31,6°, по-видимому, близко к 31°.

Уровень масла определялся также при повышении температуры на градус ⟨(табл. 5)⟩. И в этом случае наблюдается резкое повышение уровня на 249 мм при нагревании от 30,6 до 31,6°, тогда как обычное повышение масла составляет лишь 8 мм на 1°, свидетельствующее о превращениях системы, которые сопровождаются заметным изменением содержимого дилатометра. Тем самым показано, что температура точки перехода существует и при разложении солей, которое носит чисто химический характер.

## 3. ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРОЙ ТОЧКИ ПЕРЕХОДА И РАСТВОРИМОСТЬЮ

Из изложенного выше следует, что если при определенной температуре одна из двух систем отвечает состоянию равновесия, то в отсутствие компонентов другой системы она в течение длительного промежутка времени

останется без изменений. Возможно, что при такой температуре образуются два раствора разной степени насыщения при взаимодействии одного и того же растворителя с одной из двух систем.

В дальнейшем будет показано, что оба эти раствора имеют различные концентрации, причем раствор стабильной системы является более разбавленным, тогда как раствор нестабильной системы обладает свойствами пересыщенного раствора, и действительно, при взаимодействии его с компонентами другой системы начинается кристаллизация из него солей. Существование пересыщенного раствора, кристаллизация солей из которого начинается не постепенно, а лишь при взаимодействии с определенным телом, вызывающим пересыщение, тесно связано с наступлением точки перехода. Оба явления постоянно сопутствуют друг другу. Таким образом, каждая температура точки перехода соответствует двум рядам пересыщенных растворов, причем каждый из них будет пересыщен компонентами одной или другой системы, которые существуют выше или ниже температуры точки перехода. Следует добавить, что при температуре точки перехода растворимость обеих систем одинакова, или, другими словами, указанная выше температура отвечает точке пересечения обеих кривых растворимости, и, таким образом, при этом не образуется пересыщенный раствор.

Фон Левел [12*] наглядно описал эти явления на примере глауберовой соли. Как известно, эта соль плавится в своей кристаллизационной воде; по существу, эта точка плавления есть не что иное, как точка перехода для состояния равновесия, выражаемого следующим уравнением:



$$SO_4Na_2 \cdot 10H_2O \rightleftarrows SO_4Na_2 \cdot H_2O + 9H_2O,$$

на что указывает выпадение в осадок соли, обедненной водой. Согласно Левелю, образуются еще два разных насыщенных раствора при взаимодействии воды с глауберовой солью или с моногидратом при условии тщательного предохранения реакционной смеси от попадания посторонних тел. Эти растворы при указанных ниже температурах содержат следующие количества сульфата натрия:

| Температура, °С | 31,84 | 32,73 |
|---|---|---|
| $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | 40 | 50,76 |
| $Na_2SO_4 \cdot H_2O$ | 50,37 | 49,71 |

Таким образом, здесь мы имеем упомянутую выше точку пересечения обеих кривых растворимости (определяемую интерполяцией при 32,65°), которая совпадает с так называемой точкой плавления (33°), а также с точкой перехода, и, следовательно, здесь существуют, как уже отмечалось выше, два различных пересыщенных раствора двух нестабильных при определенной температуре систем: при температуре выше 32,65° — пересыщенный раствор моногидрата глауберовой соли, а ниже 32,65° — рас-

[12*] Ann. chim. et phys. Sér. 3, 1850, t. 29, p. 62; 1853, t. 37, p. 157; 1857, t. 49, p. 32.

⟨Таблица 6⟩

| Температура | Раствор астраханита | | | Раствор сульфата | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $MgSO_4$ | $Na_2SO_4$ | Сумма | $MgSO_4$ | $Na_2SO_4$ | Сумма |
| 15,5 | 20,9 | 10,2 | 31,1 | 17,8 | 9,7 | 27,5 |
| 24,5 | 15,0 | 16,4 | 31,4 | 19,7 | 17,1 | 36,8 |

твор глауберовой соли, пересыщенный моногидратом. При этой температуре, разумеется, не происходит никакого подобного пересыщения.

Явления растворимости, характерные для глауберовой соли, наблюдались нами также в исследованных растворах астраханита и сульфатных смесей.

Исследования проводились по методике, разработанной В. Мейером [13*] Все определения выполнялись в параллельных сериях опытов при одинаковых условиях (в двух аппаратах одновременно). Были проведены также две серии опытов по этой методике при температурах выше и ниже точки перехода — 21,5°. При этом были приняты соответствующие меры для удержания компонентов другой системы. Был также определен химический состав полученных растворов; в одной части определялось общее содержание сульфатов путем выпарки досуха растворов, а в другой — содержание магния в виде пирофосфата. Результаты опытов приведены в процентах для каждого из исследованных растворов ⟨(табл. 6)⟩.

В дальнейшем мы задались целью точно определить точку пересечения обеих кривых растворимости — астраханита и смеси сульфатов — и найденные значения температур сравнить со значениями температур точки перехода. Проводить большое число определений растворимости было бы здесь слишком громоздко и недостаточно надежно. Потому для этих исследований мы воспользовались другой методикой и стали определять вместо точки пересечения кривых растворимости точки пересечения кривых давления пара насыщенных растворов. Поскольку давление пара растворов зависит лишь от их концентрации, обе точки пересечения должны совпадать. Точка пересечения для кривых давления пара легко и точно определяется с помощью дифференциального тензиметра. Оба резервуара этого прибора заполнялись астраханитом и смесью сульфатов, а также обоими насыщенными растворами. Наблюдаемое при определенной температуре повышение уровней масла соответствует разности максимального давления пара, т. е. также концентрации растворов. Результаты этих наблюдений приводятся ниже:

А. При охлаждении

| Температура, °С | Астраханит | Смесь сульфатов | Разность |
|---|---|---|---|
| 22,15 | 344,55 | 345,7 | —1,2 |
| 21,43 | 344,9 | 344,9 | 0 |
| 20,75 | 345,5 | 347,1 | +1,6 |

[13*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1875, Jg. 8, S. 998.

Б. При нагревании

| Температура, °С | Астраханит | Смесь сульфатов | Разность |
|---|---|---|---|
| 21,15 | 345,8 | 344,8 | +1,0 |
| 22,95 | 343,4 | 347,5 | —4,1 |

Точка пересечения кривых давления пара наблюдается, как и следовало ожидать, очень четко при температуре ниже 21,5°. Это соответствует, как явствует из предыдущих наблюдений, концентрированному раствору астраханита, причем при температуре ниже 21,5° наблюдается меньшая упругость пара, а при температуре выше 21,5°, наоборот, более высокая. Кроме того, согласно этим измерениям, точка пересечения лежит около 21,4—21,5° и совпадает с так называемой точкой перехода, которая была определена равной 21,5°.

После того как подобное поведение растворов наблюдалось разными исследователями в двух совершенно различных случаях, в частности для глауберовой соли и астраханита, нам остается лишь подвести под эту зависимость теоретические основания. Характерные признаки такого поведения уже отмечались нами при анализе теоретических положений. Причем температурой точки перехода называлась такая температура, при которой наблюдается при упаривании растворов выпадение нескольких солей, принадлежащих обеим системам. Из этого, несомненно, следует, что при такой температуре образуется раствор, который по насыщению соответствует обеим системам. Выше или ниже температуры точки перехода (при которой происходит выпадение в осадок компонента первой или второй системы), согласно развитым представлениям, при этих температурах для системы, компоненты которой выпадают в осадок, образуется насыщенный раствор (но не насыщенный компонентами второй системы).

К этому следует добавить, что подобное поведение этих систем может быть предсказано также, исходя из термодинамических соображений.

Приводимая выше характеристика растворимости обеих систем дает объяснение такому явлению, которое иначе могло бы рассматриваться как возникающее самопроизвольно: при упаривании раствора в осадок всегда выпадает стабильная система. Следует добавить, что образование различных систем при разных температурах является признаком температуры точки перехода и даже может служить простым средством для обнаружения точки перехода.

Поэтому если упаривается раствор сульфата магния и сульфата натрия ниже 21,5°, то выпадает в осадок смесь этих солей, а выше этой температуры в растворе образуется астраханит, если пересыщение раствора устраняется соответствующей солью. Этот способ является прекрасным средством для демонстрации образования двойной соли. Точно так же из раствора виннокислого натрийаммония, как это было показано Скацчки[14*] и Вырубовым[15*], выше 27° выпадает открытый Штеделем[16*] рацемат, тогда как ниже этой температуры, как это было обнаружено

14*. Rend. Napoli, 1865.

15* Bull. Soc. chim. France, 1884, t. 41, p. 210; t. 65, p. 52; Ann. chim. et phys. Ser. 6, 1886, t. 9, p. 221.

16* Ber. Dtsch. chem. Ges., 1870, Jg. 3, S. 1752.

Пастером, происходит выпадение обоих тартратов. Этот факт привел нас к обнаружению температуры точки перехода. Следует отметить, что Вырубов приписал выпадение в осадок рацемата и тартрата специфическим особенностям их растворимости. Нужно также подчеркнуть, что Вырубов и Скацки напрасно пытаются вывести определенные ими температурные пределы из найденной Скацки растворимости рацемата и хорошо известной растворимости сегнетовой соли. Согласно нашим представлениям, также существует зависимость между растворимостью и температурой, но растворимость рацемата следует сравнивать не с растворимостью одного из тартратов, а с растворимостью смеси обоих тартратов; тогда найденные температурные пределы выразятся точкой пересечения обеих кривых растворимости точно так же, как это было показано для астраханита.

Для ацетатов меди и кальция при более высокой температуре наблюдается выпадение в осадок отдельных солей, тогда как при обыкновенной температуре образуется двойная соль. Имеется указание Коппа [17*], что в зависимости от обстоятельств выпадает в осадок либо двойная соль, либо отдельно две соли и что температура, по-видимому, также играет в этом случае определенную роль. Это указание навело нас на мысль обнаружить в этом случае температуру точки перехода.

Точно так же из раствора поваренной соли и сульфата магния при температуре ниже 31° кристаллизуются обе эти соли, тогда как выше 31° образуется астраханит, и в конце концов остается лишь хлорид магния.

## 4. ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ТОЧКИ ПЕРЕХОДА

При этом превращении, точно так же как при образовании астраханита из сульфатов магния и натрия, упоминавшемся выше, которое имеет место при 21,5°, при повышении температуры до 26° наблюдается явление плавления несколько особого рода, которое вначале сильно затрудняет исследование. В связи с этим нами было предпринято детальное изучение такого явления. Результаты этой работы являются новым вкладом в понимание условий наступления температуры точки перехода.

Явление, о котором идет здесь речь, есть не что иное, как слабое плавление глауберовой соли, когда она смешана с другими солями. Если, как хорошо известно, эта соль разжижается при 33°, то смесь сульфата магния в молекулярных соотношениях плавится при 26°, а при прибавлении двойного молекулярного количества поваренной соли — даже при 15°. Эти температуры плавления нами были определены после того, как соответствующие смеси солей были хорошо растерты в ступке при комнатной температуре, которая всего лишь на 2° ниже температуры плавления; после наступившего разжижения в смесь солей был опущен

[17*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1884, Jg. 17, S. 1116.

термометр. В определениях температуры плавления хорошо зарекомендовал себя и ранее описанный дилатометр.

Такое уменьшение температуры плавления глауберовой соли, а тем более понижение температуры точки перехода при равновесии



$$SO_4Na_2 \cdot 10H_2O \rightleftarrows SO_4Na_2 \cdot H_2O + 9H_2O$$

расширяют существующую аналогию между температурой плавления и точкой перехода. Действительно, здесь речь идет о явлении, сходном с понижением температуры плавления льда в присутствии солей; в обоих случаях соли понижают температуру; при этом образуется вода как изо льда, так и из глауберовой соли.

К этому следует добавить, что даже в более запутанных случаях, как, например, при образовании воды из сульфатов натрия или магния при возникновении астраханита, такое понижение температуры стимулируется присутствием соли. Например, поваренная соль в этом случае снижает температуру точки перехода с 21,5 до 16,5°, т. е. на 5°.

Описанное выше явление для смесей глауберовой соли, сульфата магния и поваренной соли, взятых в эквивалентных количествах, обусловливает их следующее поведение.

Смесь солей плавится при температуре около 15° с образованием моногидрата сульфата натрия; при этом наблюдается ее значительное сжатие. Ниже 15° снова происходит затвердевание с образованием исходной смеси. Если же смесь солей остается более длительное время в расплаве, когда к тому же температура несколько повышена, то осаждается астраханит при значительном увеличении объема расплава. Одновременно сильно увеличивается количество выделяющейся воды (от 9 до 13 молекул), и происходит частичное разбавление осажденной смеси, поэтому ее затвердевание наблюдается не около 15°, а лишь ниже 5°. При этом снова образуется первоначальная смесь солей, а из раствора трех солей выпадает выше 5° только поваренная соль и астраханит, а ниже этой температуры — все три соли. В связи с этим можно напомнить о технологической инструкции, согласно которой запрещается переработка щелоков, содержащих поваренную соль и сульфат магния, на глауберовую соль при температуре выше 5°. При температуре выше 5°, в соответствии с изложенными выше наблюдениями, возможно выпадение астраханита вместо глауберовой соли [3].

## 5. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ТОЧКИ ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ОТ МАКСИМАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ СОЛИ И РАСТВОРА

Легкость работы с описанной выше смесью солей с участием глауберовой соли и четкость наблюдаемых явлений плавления побудили нас проверить зависимость между температурой точки перехода и максимальным давлением, которая позволяет отличать истинное плавление кристаллогидрата от кажущегося, обусловливаемого разбавлением при происходящих в этом случае превращениях. Эта зависимость показывает, что

в процессе превращения, например при образовании насыщенного раствора бедной водой соли, максимальное давление кристаллизационной воды должно быть больше, чем давление образовавшегося раствора; в случае обратного превращения соответственно имеет место противоположная зависимость. Температура точки перехода кристаллогидрата, будь то одна соль или смесь с другими солями, есть не что иное, как температура, при которой имеет место максимальное давление насыщенного раствора этой соли или насыщенного раствора соответствующей смеси солей. Причем максимальное давление при температуре ниже точки перехода будет меньше, а при температуре выше точки перехода — больше, если плавление не препятствовало существованию этой соли. Это правило было полностью подтверждено дальнейшим исследованием. Мы снова воспользовались для изучения ранее описанным дифференциальным тензиметром, заполнявшимся, с одной стороны, глауберовой солью, а с другой — увлажненной соляной смесью, температура плавления которой определялась иным методом.

А. Наблюдение над смесью глауберовой соли, сульфата магния и хлористого натрия. Точка плавления 15°.

I. При нагревании

| Температура, °C | Увлажненная смесь | Глауберова соль | Разность |
|---|---|---|---|
| 11,5 | 195 | 197,8 | —2,8 |
| 15,1 | 196,7 | 196,7 | 0 |
| 18,75 | 200,1 | 193,9 | +6,2 |

II. При охлаждении

| Температура, °C | Увлажненная смесь | Глауберова соль | Разность |
|---|---|---|---|
| 15,4 | 196,9 | 196,5 | +0,4 |
| 15,35 | 196,9 | 196,5 | +0,4 |
| 14,8 | 196,5 | 196,6 | —0,1 |

Эти опыты показывают, что выше точки плавления (при 15°) уровень масла на стороне увлажненной соляной смеси выше, кроме того, максимальное давление пара насыщенного раствора ниже давления пара глауберовой соли; при температуре ниже 15° наблюдается обратная зависимость. Эти опыты показывают, что мы разработали метод определения температуры точки перехода, обладающий большей точностью.

Б. Наблюдение над смесью глауберовой соли и сульфата магния. Точка плавления 26°.

I. При охлаждении

| Температура, °C | Увлажненная смесь | Глауберова соль | Разность |
|---|---|---|---|
| 26,3 | 273,5 | 268,1 | +5,4 |
| 26 | 271,5 | 269,9 | +1,6 |
| 25,8 | 270,9 | 270,5 | +0,4 |
| 25,5 | 269,2 | 271,3 | —2,1 |

II. При нагревании

| Температура, °C | Увлажненная смесь | Глауберова соль | Разность |
|---|---|---|---|
| 25,91 | 270,5 | 270,6 | —0,1 |
| 25,85 | 270,5 | 270,5 | 0 |
| 25,8 | 270,5 | 270,5 | 0 |
| 26,1 | 271,9 | 269,0 | +2,9 |

Здесь также точка пересечения кривых давления очень близко располагается к 26°, где происходит плавление.

В. Наблюдение в присутствии только глауберовой соли. Точка плавления 33°. Само собой разумеется, что в данном простом случае нам остается только сравнить максимальное давление паров соли с максимальным давлением паров насыщенного раствора. Однако здесь результат несколько иной. Максимальное давление паров соли в связи с происходящим выше 33°-ным плавлением лишь слегка заметно, и только тогда, когда в приборе устанавливается равновесие, наступает полное равенство обоих давлений. Прежняя точка пересечения кривых давления здесь превратилась в точку, в которой оба максимальных давления достигают одинаковой величины, сохраняя ее при дальнейшем повышении температуры. Результаты этого опыта следующие:

| Температура, °С | Увлажненная соль | Сухая соль | Разность |
|---|---|---|---|
| 33,05 | 268,2 | 268,2 | 0 |
| 32,85 | 268,2 | 268,2 | 0 |
| 32,8 | 268,2 | 268,2 | 0 |
| 32,7 | 268,2 | 268,2 | 0 |
| 32,6 | 268,2 | 268,2 | 0 |
| | Наступление разности уровней | | |
| 32,5 | | | |
| 32,35 | 267,4 | 269 | —1,6 |
| 32,09 | 266,4 | 270 | —3,6 |
| 31,79 | 265,4 | 271 | —5,6 |
| 30,83 | 262,7 | 273,5 | —10,8 |
| 29 | 256,3 | 280,1 | —23,8 |

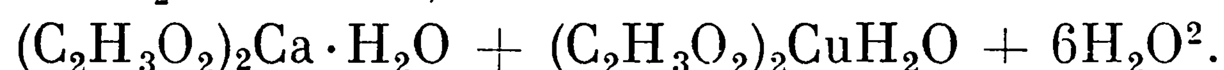
Таким образом, при температуре 32,5—32,6° максимальное давление паров глауберовой соли равно максимальному давлению паров насыщенного раствора, тогда как ниже этой температуры максимальное давление глауберовой соли всегда меньше. Эта температура хорошо совпадает с определенной при 33° точкой плавления, и, что удивительно, эта температура совпадает с определенной Левелем температурой, при которой кривые растворимости глауберовой соли и моногидрата сульфата натрия пересекаются. По нашему мнению, все три эти температуры абсолютно равны.

# 7

# О СЛУЧАЕ ХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННОГО ДАВЛЕНИЕМ[1]

**В. Спринг, Я. Г. Вант-Гофф**

В процессе исследований по химической динамике [1*] один из нас наблюдал, что образование ацетата кальция—меди из составных частей сопровождается заметным увеличением объема, другими словами, объем $(C_2H_3O_2)_4\,CaCu \cdot 8H_2O$ больше, чем объем



$$(C_2H_3O_2)_2Ca \cdot H_2O + (C_2H_3O_2)_2CuH_2O + 6H_2O$$[2].

Для превращения смеси ацетата кальция, ацетата меди и воды в двойную соль существует т о ч к а  п е р е х о д а температуры, т. е. двойная соль существует при атмосферном давлении лишь ниже примерно 75°, тогда как выше этой температуры оба ацетата разделяются с высвобождением трех четвертей кристаллизационной воды. Это обстоятельство позволяет с большей легкостью определить состояние разложения, так как освобождающейся при этом воды достаточно для того, чтобы образовать очень жидкую пасту с обоими ацетатами.

С другой стороны, опытами, число которых довольно велико, показано [2*], что вещества, которые при атмосферном давлении и в обычных условиях не оказывают никакого влияния друг на друга, соединяются более или менее полностью, если их смеси подвергают давлению, достаточному для значительного уплотнения ⟨этих⟩ веществ. До сих пор опыты проводились лишь с такими веществами, которые при их соединении образуют продукты с объемом м е н ь ш е объема исходных веществ.

А потому было интересно установить, не происходит ли под действием давления разложение двойной соли ацетата кальция—меди ниже точки перехода. Если такое разложение имело бы место, то можно было бы его считать аналогичным наблюдавшемуся Муссоном при 0° таянию льда под действием лишь давления. Разумеется, это справедливо в том случае, когда молекулы вещества так упорядочены, что они принимают агрегатное состояние, соответствующее новому объему при повышенном давлении.

Наши опыты дали следующие результаты.

1. Ацетат кальция—меди в тонкоизмельченном состоянии подвергали на несколько мгновений давлению 6000 атм при температуре 16°. В этих условиях мы наблюдали, что порошок превращался в кристаллическую массу, ⟨напоминающую⟩ по внешнему виду мрамор, без видимых признаков разложения. Одновременно, наблюдая легкость, с которой соединились частицы измельченной соли, можно предположить, что, может быть, разложение двойной соли происходило лишь у ее поверхности и что двойная

---

[1*] *Van't Hoff J. H.*— Ber. Dtsch. chem. Ges., 1886, Jg. 19, S. 2142.

[2*] *Spring W.*— Bull. Acad. roy. Belg. Sér. 2, 1880/1886; Ber. Dtsch. chem. Ges., 1882, Jg. 15, S. 595; Bull. Soc. chim. France, 1883/1886.

соль тотчас образовалась снова, как только было снято давление. Аналогичная картина, как известно, наблюдается при образовании льда.

Ясно, что при более высоком давлении или при температуре выше 16°, которая, однако, всегда остается ниже точки перехода, можно было бы ожидать более четких признаков изменения состояния вещества. Поскольку дальнейшее повышение давления было неудобным, так как оно влияло на состояние компрессора, мы повышали температуру.

2. Мы пользовались винтовым прессом (описанным в «Bull. de l'Academie Royale de Belgique», t. 49, p. 344), обеспечивающим сжатие при любой высокой температуре.

При 40° результат был уже несомненным: соль на три четверти была сжижена и проникала через трещины резервуара компрессора. После открытия аппарата масса снова затвердела, но она имела весьма своеобразный внешний вид. Вся поверхность сосуда компрессора, соприкасавшаяся с солью, была покрыта слоем меди. Это однозначно указывает, как мы полагаем, что соль стала жидкой, в опыте 1 не наблюдалось ничего подобного.

Частицы меди находились также и внутри самой соли: мы могли даже обнаружить чешуйки меди, толщиной в лист бумаги. Кроме того, соль, которая вновь стала твердой после снятия давления, не имела более красивого синего цвета двойной соли; большей частью она стала зеленой, местами с белыми крапинками. Это свидетельствует о выделении в свободном состоянии ацетата меди и ацетата кальция.

Если вспомнить, что даже давление 6000 атм в условиях этих опытов не вызывает никакого повышения температуры, превышающего доли градуса, то причину наблюдаемого разложения можно приписать лишь вынужденному уменьшению объема соли.

При проведении другого опыта мы нагревали компрессор до 50°, хотя и эта температура лежит еще на 25° ниже точки перехода. На этот раз мы не наблюдали никакого сопротивления при движении поршня, причем вся масса между поршнем и цилиндром вытекла. Можно сказать, что то же самое действие имеет место, если сжимать до некоторой степени жидкую пасту.

3. Так как опыт показал, что без действия давления разложение двойной соли ацетата меди—кальция при температурах, которые ненамного превышают температуру точки перехода, происходит медленно, то можно было спросить, не являлась ли причиной непонятного результата в опыте 1 при ⟨температуре⟩ 16° недостаточность давления. Возможно, что некоторые явления не удалось заметить, потому что при этой температуре они протекали столь медленно, что применяемое давление не смогло их сделать легконаблюдаемыми.

Для того, чтобы решить этот вопрос, мы повторили опыт с помощью рычажного пресса. Ясно, что когда соль сильно сопротивляется разложению, поршень не может спускаться в цилиндр, так как он опирается на твердую и неподвижную массу, тогда как в противном случае более или менее быстрое его опускание должно наблюдаться в результате развивающегося химического действия.

Поскольку конец рычага аппарата проходит в 12,5 раза больший путь, чем поршень в цилиндре, то можно было принять, что условия наблюдения в этом случае были более надежными. В самом деле, конец рычага не оставался в том же положении, после того как было приложено давление; он опускался со скоростью 5 мм примерно за 4 ч, следовательно, 1,25 мм в час. Поскольку высота слоя соли в цилиндре составляла около 11 мм, то можно легко рассчитать, что спустя 110 ч должно было произойти ее полное разложение. Несмотря на интерес, который представляет доказательство справедливости этого заключительного вывода, мы не проводили эти наблюдения так долго, поскольку при столь сильном давлении поршень аппарата со временем завязнет в веществе, которое проникает между ним и цилиндром. Поэтому рассчитанное количество 110 ч мы даем лишь как приблизительную величину.

Потому мы считали необходимым поставить контрольный опыт с простой солью, кристаллизующейся без воды, для которой разложение невозможно. Для опыта был взят сульфат калия, который в одинаковых с предыдущим опытом условиях подвергался сжатию. На этот раз рычаг заметно не опускался.

Подводя итоги, мы можем считать доказанным опытами, что двойная соль ацетата меди—кальция под влиянием давления разлагается тем быстрее, чем выше давление и температура.

Поскольку химический процесс зависит от времени, то недостаточно сказать, что молекулы вещества изменяют свое расположение соответственно данному объему в тот м о м е н т, когда он образуется ⟨под влиянием условий реакции⟩. Вещество можно сжимать, не изменяя его состояния, если время давления недостаточно велико. Нам кажется, что это замечание является очень важным, так как оно объясняет целый ряд еще не опубликованных о т р и ц а т е л ь н ы х результатов, полученных одним из нас, например отсутствие превращения черного сульфида ртути в красную ⟨модификацию⟩ даже при давлении 10 000 атм.

Исследование этой части проблемы будет дополнено позднее [3].

---

## 8

# РОЛЬ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В АНАЛОГИИ МЕЖДУ РАСТВОРАМИ И ГАЗАМИ[1]

При исследовании, которое имеет целью познание знаконов химического равновесия в растворах [1*], постепенно выяснилось, что существует глубокая аналогия, даже почти идентичность их с газами, особенно в отношении физических свойств. Правда, в случае растворов речь идет о так называемом осмотическом давлении там, где для газов мы рассматриваем

[1*] *Van't Hoff J. H.* Études de dynamique chimique. Amsterdam, 1884, p. 179; Arch. neerl., t. 20; Kgl. sven. vetenskapsakad. handl., 1886, Bd. 21, N 17.

обычное давление. Эта аналогия будет по возможности выяснена в настоящей статье, причем в первую очередь будут рассмотрены физические свойства растворов.

## I. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ. ВИД АНАЛОГИИ, ВОЗНИКАЮЩЕЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВВЕДЕНИЯ ЭТОГО ПОНЯТИЯ

Для описания, прежде всего с теоретической точки зрения, величин, с которыми нам главным образом придется иметь дело в последующем, представим сосуд $A$, заполненный до самого верху, например, водным раствором сахара и погруженный в воду — $B$ (рис. 1). При этом, если твердая стенка сосуда проницаема для воды, но непроницаема для растворенного в ней сахара, как известно, водопритягивающее действие раствора будет способствовать попаданию воды в сосуд $A$. Однако из-за давления,

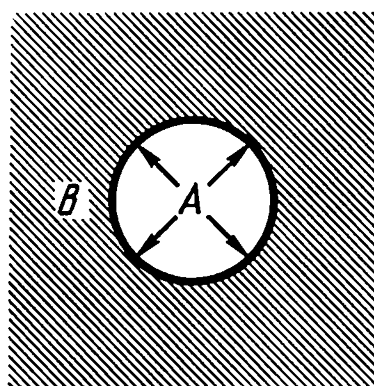



Рис. 1

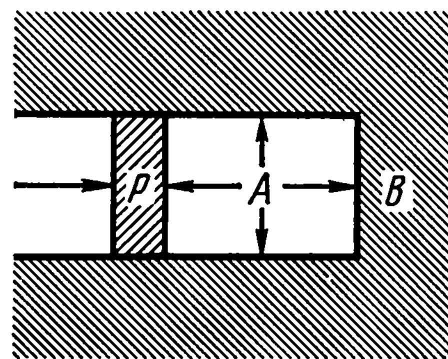



Рис. 2

возникающего вследствие этого движения, повышение уровня жидкости в сосуде вскоре прекратится. В этих условиях наступает равновесие и стенка сосуда испытывает давление, которое в дальнейшем мы будем называть осмотическим давлением.

Само собой разумеется, это состояние равновесия устанавливается и с внешней стороны (сосуда), т. е. без предварительного поступления воды в сосуд $A$, если он соединен, например, с поршнем $P$, который создает давление, равное осмотическому (рис. 2).

Из этого следует, что увеличением или уменьшением давления, создаваемого поршнем, можно вызвать произвольные изменения концентрации в растворе в зависимости от движения воды через стенку сосуда в одном или другом направлении.

С экспериментальной точки зрения осмотическое давление описано Пфеффером [2*]. При этом использовалась неглазурованная керамическая ячейка, снабженная прежде всего мембраной, проницаемой для воды, но непроницаемой для сахара. Это полупроницаемая перегородка готовилась следующим образом: ячейка, хорошо смоченная для вытеснения воздуха, наполненная раствором ферроцианида калия, была погружена в раствор сульфата меди. Соль калия и соль меди через некоторое время входят в кон-

[2*] *Pfeffer W.* Osmotische Untersuchungen. Leipzig, 1877.

такт друг с другом благодаря диффузии примерно наполовину в пористые стенки и образуют там мембрану с нужными свойствами. Такого рода сосуд потом наполняли однопроцентным раствором сахара и после закрывания герметической пробкой с манометром опускали в воду; осмотическое давление устанавливалось постепенно за счет проникновения сквозь стенки сосуда некоторого количества воды и после наступившего равновесия отсчитывалось по манометру Так, например, осмотическое давление для изучаемого нами однопроцентного раствора сахара (проникновение воды обусловило лишь его незначительное разбавление) при 6,8° составляло 50,5 мм рт. ст., следовательно, около 1/15 атм.

Описываемые здесь своеобразные мембраны позднее найдут себе широкое применение как «полупроницаемые перегородки» даже там, где сейчас их практическое приложение является, пожалуй, еще мало целесообразным [2]. Они позволят применять методы работы с растворами, аналогичные тем, которые характерны для обычных газов. Это, видимо, связано с тем, что свойственное газам давление рассматривается как осмотическое давление для растворов. При этом подчеркнем, что здесь речь идет не об искусственно создаваемой аналогии, а лишь о той, которая непосредственно вытекает из самого существа дела. Механизм, который вызывает давление у газов и осмотическое давление у растворов, по существу одинаков: в первом случае речь идет об ударах молекул газа о стенку сосуда, в последнем — об ударах молекул растворенного вещества о полупроницаемую мембрану (если не принимать во внимание удары молекул растворителя, которые находятся по обе стороны мембраны и проходят через нее).

Большое практическое преимущество, которое вытекает из тем самым подчеркнутой аналогии для изучения растворов и которое сразу приводит к количественным результатам, состоит в следующем. Применение второго закона термодинамики к растворам теперь стало очень простым, так как оказалось, что обратимые процессы протекают с наибольшей простотой.

Выше уже было отмечено, что, пользуясь цилиндром с полупроницаемой перегородкой и поршнем, погруженным в растворитель с помощью соответствующего давления поршня, можно добиться любого изменения концентрации находящегося под ним раствора; растворитель будет сжиматься, совсем как газ, и расширяться при изменении давления, с той лишь разницей, что в первом случае растворитель проходит через стенку цилиндра. Подобные процессы в обоих случаях могут быть также легко обратимыми, если только давление поршня равно противодавлению, т. е. в случае растворов — осмотическому давлению.

Из этого практического преимущества мы в дальнейшем извлечем пользу, особенно при исследовании законов для «идеальных растворов», т. е. растворов, которые так разбавлены, что могут быть сравнены с идеальными газами. Благодаря этому в них можно пренебречь взаимным действием растворенных молекул, точно так же как и занимаемым этими молекулами пространством, по сравнению с объемом самого раствора.

## II. ЗАКОН БОЙЛЯ ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Аналогия между разбавленными растворами и газами сразу же приобретает количественную форму, если принимают во внимание, что в обоих случаях изменение концентрации оказывает аналогичное влияние на давление. Причем обе эти величины взаимно пропорциональны.

Эту пропорциональность, которая у газов характеризуется законом Бойля, можно доказать для осмотического давления как экспериментально из уже имеющихся данных, так и теоретически.

Экспериментальная проверка. Определение осмотического давления при различных концентрациях. Прежде всего будут приведены результаты определений осмотического давления ($P$) Пфеффером [3*] в растворах сахара при одинаковой температуре (13,2—16,1°) и при изменяющихся концентрациях ($C$):

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C$, % | 1 | 2 | 2,74 | 4 | 6 |
| $P$, мм | 535 | 1016 | 1518 | 2082 | 3075 |
| $P/C$ | 535 | 508 | 554 | 521 | 513 |

Почти постоянные частные $P/C$ на самом деле указывают на пропорциональность между давлением и концентрацией.

Экспериментальная проверка. Сравнение осмотического давления физиологическим путем. Другим доказательством, подтверждающим существование зависимости между давлением и концентрацией растворов, могут служить наблюдения де Вриеса [4*], из которых следует, что одинаковые изменения концентрации для растворов сахара, селитры и сульфата калия оказывают одинаковое действие на осмотическое давление. Этот ученый сравнивал это осмотическое давление физиологическим путем с осмотическим давлением, ⟨возникающим⟩ внутри растительной клетки, оболочка которой сжимается при попадании клетки в растворы с большей водопритягивающей силой. При систематическом сравнении свойств различных растворов трех названных веществ с поведением трех одинаковых клеток были получены три так называемых изотонических раствора, т. е растворы, обладающие одинаковым осмотическим давлением. Затем были проведены сравнительные опыты с использованием клеток другого растения и, таким образом, были получены четыре подобные изотонические серии, обладающие сходным поведением при соответствующих концентрациях, как указывается в табл. ⟨1⟩, где концентрация дана в грамм-молях на литр.

Теоретическое обоснование. Хотя вышеописанные опыты делают в высшей степени правдоподобной пропорциональность между осмотическим давлением и концентрацией, однако теоретическое доказательство является желательным дополнением особенно потому, что оно почти само собой разумеется. Если рассматривать осмотическое дав-

---

[3*] *Pfeffer W.* Osmotische Untersuchungen, S. 71.
[4*] Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft.— Pringsheim's Jahresbericht, Bd. 14.

⟨Таблица 1⟩

| Серия | $NO_3K$ | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | $SO_4K_2$ | $NO_3K$ | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | $SO_4K_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 0,12 | — | 0,09 | 1 | — | 0,75 |
| II | 0,13 | 0,2 | 0,1 | 1 | 1,54 | 0,77 |
| III | 0,195 | 0,3 | 0,15 | 1 | 1,54 | 0,77 |
| IV | 0,26 | 0,4 | — | 1 | 1,54 | — |

ление как имеющее кинетическое [3] происхождение, т. е. возникающее ⟨в результате⟩ ударов молекул растворенного вещества, то при доказательстве приходят к признанию пропорциональности числа ударов в единицу времени с количеством ударяющихся молекул в единице объема. Тогда теоретическое обоснование будет идентичным доказательству закона Бойля для идеальных газов. Если же, напротив, видеть в осмотическом давлении проявление водопритягивающего действия растворов, то его величина, очевидно, пропорциональна количеству притягивающихся молекул в единице объема. Это справедливо при условии, когда можно допустить для достаточно разбавленных растворов, что растворенные молекулы не оказывают никакого влияния друг на друга, но каждая вносит свой постоянный вклад в это притяжение воды.

## III. ЗАКОН ГЕЙ-ЛЮССАКА ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

В то время как пропорциональность концентрации и осмотического давления при неизменной температуре является свойством, которое видно сразу, иная картина наблюдается с пропорциональностью осмотического давления и абсолютной температуры при неизменной концентрации растворов. Однако это положение можно доказать, исходя из основ термодинамики, а также с помощью экспериментальных данных, согласующихся с выводами термодинамики.

Теоретическое доказательство. Как уже упомянуто, можно с помощью поршня и цилиндра с полупроницаемой перегородкой осуществить обратимые превращения, которые мы теперь хотим использовать для создания кругового процесса. Если мы выразим круговой процесс способом, известным для газов, то объем и давление будем наносить на $OV$ и $OP$ (см. рис. 3), только здесь снова речь должна пойти об осмотическом давлении. Пусть начальный объем ($VMr^3$) изображен через $OA$, начальное давление на $Mr^2$ большого поршня ($PK^0$) — через $Aa$, абсолютная температура равна $T$; тогда теперь раствор испытает минимальное увеличение объема , ⟨равное⟩ $dVMr^3$ ($= AB$) за счет движения поршня на $dVMr$, тогда как температура раствора сохранится постоянной путем подвода необходимого количества тепла. Но это количество теплоты сразу же можно определить, так как оно служит лишь для совершения известной

внешней работы $Pdv$ при движении поршня, внутренняя работа в данном случае не будет совершена, поскольку здесь речь идет о столь большом разбавлении, что растворенные молекулы не оказывают никакого действия друг на друга. Этому изотермическому измерению $b$ сопутствует так называемое изоэнтропическое превращение $bc$; при этом тепло не поглощается и не выделяется; температура тогда уменьшается на $dT$, и система возвращается в исходное положение посредством второго изотермического и

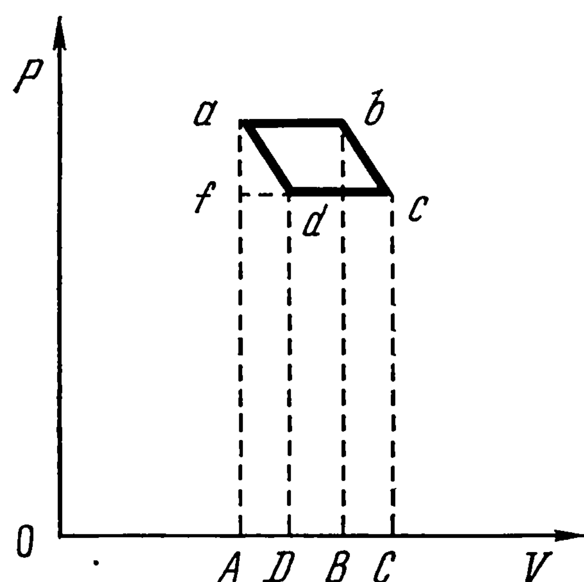



Рис. 3

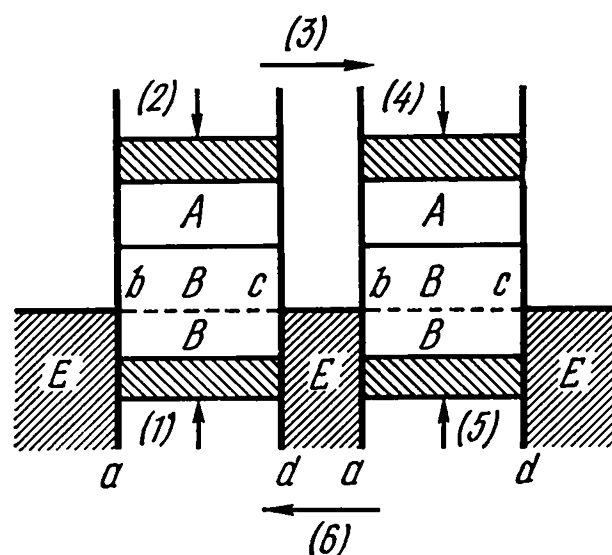



Рис. 4

изоэнтропического превращений, соответственно $cd$ и $da$. По второму закону термодинамики здесь требуется, чтобы от сообщенного в начале процесса количества теплоты $Pdv$ доля $\frac{dT}{T}PdV$ была превращена в работу; это количество, следовательно, должно выражаться на графике объемом четырехугольника $abcd$, откуда получается следующее отношение:

$$\frac{dT}{T} P\,dV = abcd = afAB = afdv,$$

итак, $PdT/T = af$. Но здесь $af$ обозначает изменение осмотического давления, вызванное при постоянном объеме изменением температуры $dT$ и, следовательно, $(dP/dT)_V dT$, в результате чего, наконец,

$$(dP/dT)_V = P/T.$$

Однако путем интегрирования этого выражения при сохранении постоянным объема получаем

$$P/T = \text{const},$$

т. е. осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре, если объем или концентрация ⟨растворов⟩ остается неизменно. Эта закономерность для растворов полностью отвечает закону Гей-Люссака для газов.

Экспериментальная проверка. Определение осмотического давления при различных температурах. Прежде всего только что полученные окончательные данные сравним с результатами исследований Пфеффера [5*]. Действитель-

[5*] *Pfeffer W.* Osmotische Untersuchungen, S. 114, 115.

но, этот исследователь нашел, что без исключений осмотическое давление увеличивается с температурой, более того, как явствует из результатов этих экспериментов, они все недостаточны, чтобы окончательно доказать это утверждение. Но все-таки обнаруживается хорошее приближение между полученным и ожидаемым результатом исследований. Если мы для этого вычислим величину осмотического давления из двух опытов, поставленных с тем же раствором при разных температурах, на основе приложения закона Гей-Люссака и сопоставим ее с величиной давления, определенной непосредственно, то получаются ⟨следующие результаты⟩.

1. Раствор тростникового сахара. При 32° наблюдалось давление, равное 544 мм. При 14,15° осмотическое давление должно было равняться 512 мм, между тем экспериментально определенное осмотическое давление составило 510 мм.

2. Раствор тростникового сахара. При 36° наблюдалось давление, равное 567 мм. При 15,5° осмотическое давление должно было быть равным 529 мм вместо установленных экспериментально 520,5 мм.

3. Раствор тартрата натрия. При 36,6° наблюдалось давление, равное 1564 мм. При 13,3° отсюда получается давление 1443 мм вместо найденных ⟨экспериментально⟩ 1431,6 мм.

4. Раствор тартрата натрия. При 37,3° наблюдалось давление, равное 983 мм. При 13,3° отсюда получается давление 907 мм вместо найденных ⟨экспериментально⟩ 908 мм.

*Экспериментальная проверка. Сравнение результатов исследования осмотического давления физиологическим путем.* Совсем как установленный для растворов закон Бойля находит поддержку в том, что изотонические растворы различных веществ сохраняют равенство их осмотического давления, если относительные концентрации их остаются равными. Применение закона Гей-Люссака и в исследовании осмотического давления стало возможным, поскольку эта изотония также сохраняется при одинаковом изменении температуры. И этот факт также был установлен физиологическим путем, на этот раз Дондерсом и Гамбургером [6*], которые, подобно Де Вриесу, работали с растворами селитры, сахара, поваренной соли (при 0°), но в отличие от него использовали для своих опытов не растительные, а животные клетки. Оказалось, что применяемые учеными растворы являются изотоническими при 0° как относительно животных клеток, так и между собой. Более того, эти растворы полностью сохранили свои изотонические свойства и при 34°, что видно из табл. 2.

*Экспериментальная проверка приложения закона Бойля—Гей-Люссака к растворам. Опыты Соре* [7*]. Наблюдавшееся Соре явление представляется очень характерным для аналогии между газами и растворами, где речь идет о влиянии концентрации и температуры на давление, т. е. соответственно и на осмотическое давление. При этом выяснилось именно то, что, совсем как при

[6*] Onderzoekingen gedaan in het physiologisch Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool. Ser. 3, Bd. 9, S. 26.

[7*] Arch. sci. phys. et nat. Sér. 3, 1879, t. 2, p. 43.

⟨Таблица 2⟩

| ⟨Вещество⟩ | Температура, 0° | Температура, 34° |
|---|---|---|
| $KNO_3$, % | 1,052—1,03 | 1,052—1,03 |
| NaCl, % | 0,62—0,609 | 0,62—0,609 |
| $C_{12}H_{22}O_{11}$, % | 5,48—5,38 | 5,48—5,38 |

различии температур в газах, самая теплая часть оказывается самой разбавленной; эта закономерность наблюдается также и в растворах, однако наступление конечного состояния равновесия в этом случае требует значительно больше времени. Опыты проводились в вертикальной трубе таким образом, что верхняя часть содержащегося в ней вначале полностью гомогенного раствора нагревалась при постоянной температуре, тогда как нижняя часть оставалась охлажденной до определенной температуры.

Наблюдения Соре не только качественно служат полным подтверждением выведенных выше законов, но ⟨и⟩ в количественных результатах, по крайней мере в ⟨его⟩ последних опытах, можно найти значительное приближение к нашей теории. Точно так же, как и для газов, следует ожидать, что при наличии изотонии наблюдается равновесие, причем в тех случаях, когда осмотическое давление увеличивается пропорционально концентрации и абсолютной температуре, эта изотония частей раствора наступает при равенстве произведения обеих величин.

Если на этом основании мы вычислим концентрацию более теплой части раствора из той, которая была найдена в более холодной части, и сопоставим потом прямо полученное значение с определенным экспериментально, то получим:

1. Раствор сульфата меди. Концентрация раствора в охлажденной до 20° части цилиндра — 17,332%, тогда как вычисленная для температуры 80° она составит 14,3% вместо экспериментально найденных 14,03%.

2. Раствор сульфата меди. Концентрация раствора в охлажденной до 20° части цилиндра — 29,867%, тогда как вычисленная для температуры 80° она составит 24,8% вместо экспериментально найденных 23,871%. Правда, следует добавить, что более ранние опыты Соре дали менее благоприятные результаты, что, видимо, следует объяснить трудностью их проведения, и потому им не следует придавать большого значения.

## IV. ЗАКОН АВОГАДРО ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ [4]

Если до сих пор в основном были рассмотрены только изменения осмотического давления в растворах, обусловленные изменением концентрации и температуры, что позволило выявить относящуюся к этому аналогию с законами, действительными для газов, то теперь речь идет о непосредственном сравнении обеих аналогичных величин (давления и осмотиче-

ского давления) для одного и того же вещества. Само собой разумеется, для этого следует сопоставить газы, которые были исследованы и в растворе, причем оказалось, что если ⟨они⟩ удовлетворяют закону Генри, то осмотическое давление в растворе равно давлению в газовой фазе по крайней мере при тех же самых температуре и концентрации.

Для доказательства мы при помощи полупроницаемых перегородок при постоянной температуре осуществим обратимый цикл и применим к нему второй закон термодинамики, что в этом случае, как известно, приводит к очень простому результату: не может быть превращения работы в теплоту или, наоборот, ⟨теплоты в работу⟩, и, таким образом, сумма всех рабочих процессов должна равняться нулю.

Данный циклический процесс будет осуществлен с помощью двух аналогично устроенных двойных цилиндров с поршнями, один из которых описан здесь (рис. 4). Цилиндр частично заполнен газом ($A$), скажем кислородом, и в соприкосновении с ним в условиях опыта находился насыщенный, к примеру, водный раствор ($B$); полупроницаемая перегородка $bc$ пропускает лишь кислород, но не воду, перегородка $ab$, наоборот, только воду, но не кислород и находится снаружи в соприкосновении с упомянутой жидкостью ($E$). С такого рода цилиндром можно осуществить обратимое превращение, основанное на том, что при подъеме обоих поршней (*1*) и (*2*) кислород будет выделяться из его водного раствора в виде газа, вода будет удаляться через $ab$; это превращение можно осуществить таким образом, что концентрации газа и раствора останутся теми самыми. Единственное различие между обоими цилиндрами заключается в содержащихся в них концентрациях, которые мы обозначим следующим образом: единица веса данного вещества в левом цилиндре в виде газа и в виде раствора занимает объем $v$ и $V$ и правом ⟨цилиндре⟩ — $v + dv$ и $V + dV$, тогда с тем, чтобы удовлетворять закону Генри, должно существовать следующее отношение:

$$v : V = (V + dv) : (V + dV), \qquad \text{или} \qquad v : V = dv : dV.$$

Пусть теперь давление или осмотическое давление, если единица веса имеется в единице объема для газа и раствора, будет равным соответственно $P$ или $p$, величины, которые потом получатся равными, то, применяя закон Бойля, давление в газе и растворе — соответственно $p/v$ и $P/V$.

Если мы теперь поднимем поршни (*1*) и (*2*), то удалим единицу газа из раствора. Потом мы увеличим этот объем газа $v$ на $dv$ с тем, чтобы получилась концентрация, которая имеется в левом цилиндре; опусканием поршней (*4*) и (*5*) переведем тот же освободившийся газ в раствор и уменьшим затем объем раствора $V + dV$ на $dV$ в цилиндре с полупроницаемой перегородкой. Тогда цикл завершится. При этом следует учитывать шесть рабочих процессов, совокупность которых, согласно изложенному выше, должна равняться нулю; если же мы отметим их цифрами, значение которых само собой разумеется, получим $\{1\} + \{2\} + \{3\} + \{4\} + \{5\} + \{6\} = 0$.

Теперь, однако, работа процессов $\{2\}$ и $\{4\}$ одинакова по величине, но противоположна по знаку, так как речь идет об изменении объемов $v$ и

$v + dv$, обратном тому, которое происходит при изменении давлений. Исходя из этих соображений, сумма рабочих процессов {1} и {5} равна нулю, в результате чего упомянутое выше отношение будет выглядеть так: {3} + + {6} = 0. В этом ⟨выражении⟩ {3} является работой газа, если при давлении $P$ имеет место увеличение объема на $dv$, следовательно,

$$\{3\} = \frac{P}{v}\,dv,$$

в то время как {6} является работой раствора, если он при осмотическом давлении $V$ претерпевает уменьшение объема на $dV$; итак,

$$\{6\} = -\frac{p}{V}\,dV.$$

Таким образом, получается

$$\frac{P}{v}\,dv = \frac{p}{V}\,dV$$

и, поскольку $v : V = dv : dV$, $P$ и $p$ должны быть равны, что и нужно было доказать.

Этот вывод, который в дальнейшем получит многократное подтверждение, является, с одной стороны, новой поддержкой закона Гей-Люссака, приложенного к растворам: если давление [газов] и осмотическое давление при одной и той же температуре равны, то изменения температуры должны оказывать на обе эти величины одинаковое влияние. Но, с другой стороны, найденная закономерность позволяет значительно расширить сферу приложимости закона Авогадро, который теперь применим и ко всем растворам, если только при этом вместо газового давления речь идет об осмотическом давлении: при одинаковых осмотическом давлении и температуре в равных объемах самых разных растворов содержится одинаковое число молекул, а именно такое, которое при таком же газовом давлении и той же температуре содержится в равном объеме газа.

## V. ОБЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ЗАКОНОВ БОЙЛЯ, ГЕЙ-ЛЮССАКА И АВОГАДРО ДЛЯ РАСТВОРОВ И ГАЗОВ

Известная формула

$$PV = RT,$$ [5]

которая выражает для газов оба закона — Бойля и Гей-Люссака, действительна и для растворов, где названные законы применимы и к жидкостям, если вместо газового давления подставлять значение осмотического давления, даже с теми самыми ограничениями, которые нужно принимать во внимание и для газов; разбавление должно быть достаточно большим, чтобы можно было пренебречь взаимным действием и занимаемым объемом растворенных частиц.

Если попытаться использовать приведенную выше формулу и для третьего закона — закона Авогадро, то последний, согласно предложению Горстмана, можно выразить этим уравнением, если изменить размерность, оперировать с килограмм-молекулами соответствующего вещества, например 2 кг водорода, 44 кг углекислоты и т. д. В этом случае значение $R$ в приведенном выше уравнении для всех газов будет одинаковым, так как при одной и той же температуре и равном давлении упомянутые количества занимают тот же самый объем. Если вычислить эту величину, выражая объем в м$^3$, давление в кг/м$^2$, то, например, для водорода при 0° и атмосферном давлении: $P = 10\,333$. $V = 2/0{,}08956$, $T = 273°$, $R = 845{,}05$[6].

Таким образом, общее выражение законов Бойля, Гей-Люссака и Авогадро $PV = 845\ T$ приложимо и в этой форме относится не только к газам, но и ко всем растворам, если теперь всегда $P$ рассматривать лишь как осмотическое давление.

Наконец, для дальнейшего более простого применения последней формулы мы даем более простой ее вид с учетом замечания, что число калорий, которым равен один килограммометр, т. е. эквивалент работ ($A = 1/423$), находится в очень простой зависимости от $R$, такой, что $AR = 2$ (если считать точно, то меньше, например, на одну тысячную). Можно также написать $APV = 2T$, эта форма имеет большое практическое преимущество, так как работа процессов, о которых в дальнейшем пойдет речь, получает очень простое выражение, если ее пересчитать в калории.

Прежде всего следует определить работу, выраженную в калориях, которая совершается, если газ или раствор, в котором растворена одна килограмм-молекула при постоянном давлении и постоянной температуре, расширяется на объем $V$. Эта работа равна $2T$. Мы к этому добавим, что постоянное давление будет поддерживаться, если только общий объем газа или раствора очень велик по сравнению с $V$ или если речь идет об испарении при максимальном давлении (упругости) паров.

Во вторую очередь чаще речь пойдет о работе, выраженной в калориях, которая совершается при изотермическом расширении, будь то килограмм-молекулы газа или раствор, в котором содержится такое же количество растворенного вещества. Если при этом давление падает на очень маленькую долю $\Delta P$, что, стало быть, соответствует увеличению объема на $\Delta V$, то речь идет о работе $\Delta P \Delta V$, значит, $2\Delta T$.

## VI. ПЕРВОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ ЗАКОНА АВОГАДРО К РАСТВОРАМ. ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

С самого начала следовало ожидать, что закон Авогадро, который для газовых растворов был выведен нами из закона Генри, не будет ограничиваться только растворами таких веществ, которые случайно при обычных условиях находятся в газообразном состоянии. Тем не менее подтвержде-

⟨Таблица 3⟩

| Температура (t), °С | Осмотическое давление, мм | 0,649 (1+0,00367t) | Температура (t), °С | Осмотическое давление, мм | 0,649 (1+0,00367t) |
|---|---|---|---|---|---|
| 6,8 | 0,664 | 0,665 | 22 | 0,721 | 0,701 |
| 13,7 | 0,691 | 0,681 | 32 | 0,716 | 0,725 |
| 14,2 | 0,671 | 0,682 | 36 | 0,746 | 0,735 |
| 15,5 | 0,684 | 0,686 | | | |

ние этого предположения является весьма желательным и в других случаях, особенно в упоминаемом сейчас, так как при этом речь идет не о теоретических выводах, а о непосредственных результатах опытов. Действительно, в определениях Пфеффера осмотического давления в растворах сахара [8*] мы найдем убедительное подтверждение справедливости взятого под нашу защиту закона.

В соответствующем опыте речь идет об однопроцентном растворе сахара, т. е. о растворе, полученном при смешении 1 части сахара и 100 частей воды; раствор, следовательно, содержит 1 г названного вещества примерно на 100,6 см$^3$ раствора. Если сравнить осмотическое давление этого раствора с давлением газа, например водорода, в объеме которого содержится столько молекул, сколько и в объеме сахарного раствора — 2/342 г (⟨молекулярный вес⟩ $C_{12}H_{22}O_{11}$ = 342) на 100,6 м$^3$, то наблюдается поразительное совпадение полученных значений. Так как 1 л водорода при 1 атм и 0° весит 0,08956 г, а указанная выше концентрация приводит к ⟨содержанию водорода⟩ 0,0581 г в 1 л при 0° (и 0,649 атм), то, следовательно, при $t = 0$ давление газа будет равно 0,649 (1 + 0,00367 $t$). Если мы сопоставим результаты этих вычислений с данными Пфеффера, то получается следующее ⟨(табл. 3)⟩.

Непосредственно измеренное осмотическое давление сахарного раствора при одной и той же температуре, следовательно, совершенно равно давлению газа, в объеме которого содержится столько же молекул, сколько молекул сахара в таком же объеме раствора.

От тростникового сахара эту зависимость можно распространить на другие растворенные вещества, такие, как свекловичный сахар, яблочная, виннокаменная и лимонная кислоты, яблочнокислый и сернокислый магний, которые, согласно физиологическим исследованиям де Вриеса [9*], при одинаковом количестве молекул в растворах обладают одинаковым осмотическим давлением.

---

[8*] *Pfeffer W.* Osmotische Untersuchungen.

[9*] Eine Methode zur Messung der Turgokraft, S. 512.

## VII. ВТОРОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ЗАКОНА АВОГАДРО К РАСТВОРАМ.

### Молекулярное понижение давления пара

Зависимость, существующая между осмотическим давлением и максимальным давлением пара, которую легко вывести из термодинамических оснований, подкрепляется большим экспериментальным материалом (недавно собранным Раулем) и представляет удобное средство для проверки установленных законов.

При этом мы выдвигаем на первый план одно общее правило, совершенно независимое от выведенных положений выше, а именно: изотония в растворах одного и того же растворителя обусловливает равенство их максимального давления. Это правило можно легко доказать с помощью проведения обратимого кругового процесса ⟨цикла⟩ при постоянной температуре. Для этого берут два раствора, имеющих одинаковое максимальное давление, и небольшое количество растворителя переводят обратно из одного раствора в другой в виде пара, т. е. при помощи цилиндра с поршнем. Такой перенос происходит при равенстве максимального давления насыщенного пара без совершения работы; очевидно, это будет иметь место также и при обратном переносе растворителя, так как в целом в обоих случаях не может быть совершенно никакой работы. Если мы теперь перенесем обратно растворитель, воспользовавшись полупроницаемой перегородкой, разделяющей оба раствора, то сразу станет очевидной необходимость изотонии, так как иначе это превращение не может произойти само собой без совершения работы.

Если этот основной закон применить к разбавленным растворам при помощи специально полученных для этого зависимостей, то сразу имеем простой вывод, что растворы с одинаковым количеством молекул растворенного вещества приобретают равное максимальное давление. Перед нами недавно открытый Раулем[10*] закон постоянства молекулярного понижения давления пара; величина молекулярного понижения давления пара будет получаться умножением молекулярного веса растворенных веществ на так называемое относительное понижение давления насыщенного пара однопроцентного раствора, т. е. на ту часть максимального давления, которую здесь терял растворитель. Одинаковое молекулярное понижение давления насыщенного пара, следовательно, относится к растворам с одинаковым количеством молекул растворенного вещества, если предполагать существование близкой пропорциональности между концентрацией и понижением давления насыщенного пара. Например, для эфира эта величина в случае тринадцати исследованных растворенных веществ колебалась между 0,67 и 0,74, в среднем составляя 0,71.

Но мы можем еще шире распространить эту зависимость и сравнить между собой различные растворители с тем, чтобы подойти ко второму закону, также выведенному Раулем экспериментально. Для этого мы про-

---

[10*] C. r. Acad. Sci., 1878, t. 87, p. 167; 1857, t. 44, p. 1431.

⟨Таблица 4⟩

| Растворитель | Молекулярный вес ($M'$) | Молекулярное понижение давления пара ($K$) | Растворитель | Молекулярный вес ($M'$) | Молекулярное понижение давления пара ($K$) |
|---|---|---|---|---|---|
| Вода | 18 | 0,185 | Бензол | 78 | 0,83 |
| Хлорфосфор | 137,5 | 1,49 | Иодистый метил | 142 | 1,49 |
| Сероуглерод | 76 | 0,80 | Бромистый метил | 109 | 1,18 |
| Четыреххлористый углерод | 154 | 1,62 | Эфир | 74 | 0,71 |
| | | | Ацетон | 58 | 0,59 |
| Хлороформ | 119,5 | 1,30 | Метиловый спирт | 32 | 0,33 |
| Амилен | 70 | 0,74 | | | |

ведем при $T$ следующий обратимый процесс, состоящий из двух частей, с очень разбавленным $P$-процентным раствором.

1. С помощью цилиндра с поршнем и полупроницаемой перегородки будет удалено то количество растворителя, в котором содержится одна килограмм-молекула расторенного вещества ($M$); количество раствора так велико, что при этом не происходит изменения концентрации, и работа, следовательно, составляет $2T$.

2. Полученные только что 100 $M/P$ кг растворителя вводятся обратно в виде пара, сначала из жидкости, ⟨полученной⟩ при максимальном давлении ⟨насыщенного пара⟩, затем после расширения до наступления максимального давления вводятся в раствор и, наконец, при соприкосновении с ним снова конденсируются. Такие превращения килограмм-молекулы растворителя ($M'$) потребовали бы при этом работы $2T\Delta$, где $\Delta$ — относительное понижение давления ⟨насыщенного⟩ пара, и, следовательно, для 100 $M/P$ кг ⟨растворителя⟩ $2T\Delta \cdot 100\ M/PM'$. Но в этом выражении $\frac{\Delta}{P} M$ — найденное Раулем молекулярное понижение давления [насыщенного] пара, которое мы можем обозначить через букву $K$, и тогда соответствующее выражение упростится:

$$200\ TK/M'.$$

На основании второго закона термодинамики сумма всей совершенной работы в этом круговом процессе при постоянной температуре должна равняться нулю, следовательно, количество ⟨положительной⟩ работы в первой части цикла должно быть равно ⟨отрицательной⟩ работе, т. е. ее затрате во второй части; таким образом, получается

$$2T = 200\ TK/M', \text{ или } 100\ K = M'.$$

Это выражение охватывает все результаты Рауля. Оно еще раз подтверждает, как было показано выше, что молекулярное понижение давления ⟨насыщенного⟩ пара не зависит от природы растворенного вещества; но зато оно показывает, как установил также Рауль, что соответствующая величина не изменяется с температурой. Наконец, в нем содержится также

второй закон Рауля; молекулярное понижение давления пара пропорционально молекулярному весу растворителя и составляет примерно одну сотую его долю. Это могут показать следующие результаты, полученные Раулем ⟨(табл. 4)⟩.

## VIII. ТРЕТЬЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ЗАКОНА АВОГАДРО В РАСТВОРАХ. МОЛЕКУЛЯРНОЕ ПОНИЖЕНИЕ ТОЧКИ ЗАМЕРЗАНИЯ

На передний план, ⟨как и ранее⟩, выдвигается наиболее общее и совершенно строгое правило, которое связывает осмотическое давление с точкой замерзания раствора: *растворы одного растворителя, замерзающие при одной и той же температуре, обнаруживают изотонию при данной температуре.* Этот закон, так же как и предыдущий, может быть доказан путем проведения обратимого кругового процесса при точке замерзания обоих растворов с той лишь разницей, что здесь обратимый перевод растворителя будет осуществляться не в виде пара, а в виде льда; обратное превращение потом снова осуществится через полупроницаемую перегородку, и поскольку оно не должно сопровождаться ⟨определенной⟩ работой, то должна иметь место изотония.

Мы приложим этот закон также к разбавленным растворам, и если мы, следовательно, примем во внимание ранее выведенные для этого закономерности, тогда сразу же получается очень простой вывод, что растворы, которые в том же объеме содержат одинаковое число молекул и соответственно изотонические по закону Авогадро, имеют одинаковую точку замерзания. Это на самом деле было найдено Раулем и находит свое выражение в введенном им так называемом нормальном молекулярном понижении точки замерзания, которое проявляется у большинства растворенных веществ и состоит в том, что значение понижения точки замерзания однопроцентного раствора, умноженное на величину молекулярного веса, является постоянной величиной; это правило распространяется также на растворы с одинаковым количеством молекул при допущении соответствующей пропорциональности между концентрацией и понижением точки замерзания. Последняя величина, например, почти для всех водных растворов органических соединений приблизительно равна 18,5.

Мы можем и еще дальше расширить приложение этого закона и распространить описанное выше нормальное молекулярное понижение точки замерзания на растворы с другими концентрациями при условии сочетания его с законом Авогадро для растворов. Именно этот закон находится в ярко выраженной связи со скрытой теплотой плавления растворителя, как показывает следующий обратимый круговой процесс при приложении второго закона ⟨термодинамики⟩. Для этого мы представим себе очень разбавленный $P$-процентный раствор, у которого точка понижения замерзания $\Delta$; сам растворитель замерзает при $T$, и его скрытая теплота плавления равняется $W$ на 1 кг.

1. Из раствора, совсем как в предыдущем случае, удаляется с помощью

⟨Таблица 5⟩

| Растворитель | Точка замерзания ($T$), К | Скрытая теплота плавления ($W$)[7] | $t = \frac{0,02T^2}{W}$ | Молекулярное понижение точки замерзания |
|---|---|---|---|---|
| Вода | 273 | 79 | 18,9 | 18,5 |
| Уксусная кислота | 273+16,7 | 43,2 | 38,8 | 38,6 |
| Муравьиная кислота | 273+8,5 | 55,6 | 28,4 | 27,7 |
| Бензол | 273+4,9 | 29,1 | 53,0 | 50,0 |
| Нитробензол | 273+5,3 | 22,3 | 69,5 | 70,7 |

поршня и цилиндра с полупроницаемой перегородкой такое количество растворителя при $T$, в котором содержится килограмм-молекула ($M$) растворенного вещества; количество раствора при этом так велико, что не наступает изменения концентраций, и полезная работа, следовательно, равна $2T$.

2. Затем полученные при $T$ $100M/P$ кг растворителя замораживают, при этом получают 100 $MW/P$ кал, охлаждают раствор и твердый растворитель на $\Delta$ и оставляют растворитель в соприкосновении с раствором для оттаивания с использованием полученных выше калорий. Наконец, температура снова повысится на $\Delta$.

В этом обратимом круговом процессе добавление 100 $MW/P$ кал повышает температуру $T$ на $\Delta$, что соответствует работе 100 $MWA/PT$; при этом $M\Delta/P$ является молекулярным понижением точки замерзания, которое мы обозначим через букву $t$; тогда работа будет 100 $Wt/T$, которая получалась в первой части описанного выше процесса равной $2T$, следовательно,

$$100\ Wt/T = 2T, \text{ или } t = 0{,}02\ T^2/W.$$

Полученная таким образом зависимость находит себе в действительности весьма удовлетворительное подтверждение. Для оценки мы сопоставим полученные Раулем [11*] значения молекулярного понижения точки замерзания и вычисленные результаты из выведенной формулы ⟨(табл. 5)⟩.

К этому мы добавим, что из найденного для этиленбромида понижения 117,9 была вычислена неизвестная тогда величина скрытой теплоты плавления этого вещества, равная 13, и что определение, любезно проведенное по моей просьбе господином Петтерссоном, в действительности дало ожидаемую цифру (в среднем 12,94).

## IX. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА АВОГАДРО К РАСТВОРАМ. ЗАКОН ГУЛЬДБЕРГА И ВААГЕ

После того как до сих пор мы на первый план ставили физическую сторону проблемы, чтобы по возможности найти аргументы для подкрепления развитых основных положений, теперь мы рассмотрим эту проблему с химических позиций.

[11*] Ann. chim. et phys. Sér. 5, 1883, t. 88; Sér. 6, 1887, t. 11.

Прежде всего, очевидно, следует закон Авогадро, примененный к растворам, использовать, как для газов, т. е. чтобы узнать молекулярную величину растворенных веществ. Это применение закона Авогадро уже стало ⟨свершившимся⟩ фактом, только оно состоит не в исследовании давления, как у газов, где каждое определение молекулярного веса сводится к нахождению давления, объема, температуры и веса; в растворах при такого рода порядке исследований речь должна идти об установлении осмотического давления, и до сих пор отсутствуют практические средства для его [8] определения. Тем не менее это затруднение можно обойти, если вместо осмотического давления найти одну из обеих величин, которая связана с ним, как указывалось выше,— понижение точки замерзания или понижение давления ⟨насыщенного⟩ пара. Кроме того, имеется уже метод, по предложению Рауля использованный для определения молекулярного веса: разделить ⟨величину⟩ относительного понижения давления пара однопроцентного водного раствора на 0,185 или наблюденную при этом величину понижения точки замерзания на 18,5, т. е. метод, который часто применяется при определениях такого рода для газов и проведение которого, следовательно, доказывает справедливость ⟨приложения⟩ закона Авогадро для растворов.

Еще поразительнее, что столь широко применяемый для растворов закон Гульдберга и Вааге в действительности может быть довольно просто выведен из развитых выше положений для разбавленных растворов. При этом речь идет лишь об осуществлении обратимого кругового процесса при постоянной температуре, который столь же хорошо может быть осуществлен с помощью полупроницаемой перегородки для растворов, как и для газов.

Представим себе две находящиеся в равновесии системы газообразных или растворенных веществ и обозначим их следующим образом:

$$a'_{\prime}M'_{\prime} + a''_{\prime}M''_{\prime} + \ldots \rightleftarrows a'_{\prime\prime}M'_{\prime\prime} + a''_{\prime\prime}M''_{\prime\prime} + \ldots,$$

где $a$ — число молекул, $M$ — формула ⟨вещества⟩. Это равновесие устанавливается в двух различных сосудах $A$ и $B$ при одинаковой температуре, но при различных концентрациях, обозначенных через парциальное или соответственно осмотическое давление, которое вызывает каждое из исследуемых веществ. Осмотические давления тем самым в сосуде $A$ равны соответственно $P'_{\prime}$, $P''_{\prime}$, . . ., $P'_{\prime\prime}$, $P''_{\prime\prime}$ и т. д., в сосуде $B$ они соответственно несколько выше на $dP'_{\prime}$, $dP''_{\prime}$, . . ., $dP'_{\prime\prime}$, $dP''_{\prime\prime}$ и т. д.

Проводимый нами круговой процесс теперь состоит в том, что в сосуд $A$ вводится количество вещества первой системы в килограммах, обозначенное упомянутым выше символом, в то время как вещество второй системы удаляется в соответствующем количестве; при этом концентрации обеих систем те же, что и в сосуде $A$. Это превращение проводится таким образом, что каждое из соответствующих веществ вводится и выводится с помощью поршня и цилиндра (рис. 5), отделенных от сосуда $A$ полупроницаемой перегородкой, через которую может проходить только это вещество. Если речь идет о растворе, то сами цилиндры изготовлены из полупроницаемых перегородок и окружены растворителем.

Если это осуществлено, то концентрация каждой составной части второй системы изменится до величины концентрации вещества в сосуде $B$; при этом, согласно изложенному выше, совершается работа на килограмм-молекулу, равная $2\Delta T$, где $\Delta$ — доля увеличения давления, следовательно, в данном случае она равна $dP/P$ для количеств, о которых здесь идет речь, поэтому работа будет $2aTdP/P$.

Теперь, пользуясь сосудом $B$, совсем как описывалось выше, только что полученную вторую систему переводим в первую до концентраций, преобладающих в $B$, которые в конце концов с помощью подходящего изменения объема приводятся к первоначальным ⟨концентрациям⟩, существующим в сосуде $A$.

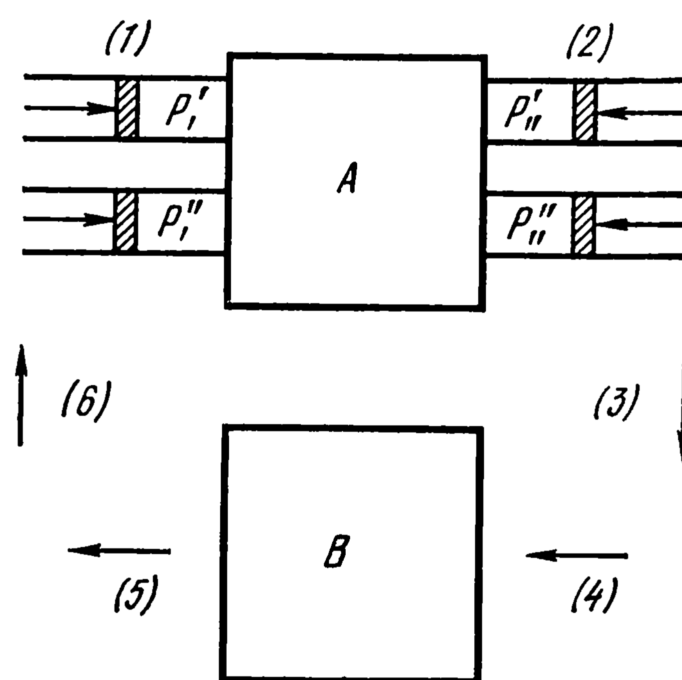


Рис. 5

Когда речь идет о круговом процессе, осуществленном при постоянной температуре, совокупность работы, проводимой в отдельных стадиях этих процессов, равна нулю, что можно наглядно выразить следующим уравнением, пожалуй, без дополнительного описания:

$$\{1\} + \{2\} + \{3\} + \{4\} + \{5\} + \{6\} = 0.$$

Отметим, что $\{1\}$ и $\{5\}$ являются двумя противоположными превращениями равного количества одних и тех же компонентов системы при постоянной температуре, отсюда следует, что $\{1\} + \{5\} = 0$. И на том же основании $\{2\} + \{4\} = 0$, в результате чего получается $\{3\} + \{6\} = 0$. Но это сразу приводит к закону Гульдберга и Вааге.

Количество работы $\{3\}$, в соответствии со сказанным выше, равно $\sum 2a_{,,}TdP_{,,}/P_{,,}$ и, таким же образом, $\{6\}$ равно $\sum 2a_{,}TdP_{,}/P_{,}$, откуда следует

$$\sum\left(2a_{,,}T\,\frac{dP_{,,}}{P_{,,}} - 2a_{,}T\,\frac{dP_{,}}{P_{,}}\right) = 0,$$

или $$\sum\left(a_{,,}\frac{dP_{,,}}{P_{,,}} - a_{,}\frac{dP_{,}}{P_{,}}\right) = 0.$$

После интегрирования тогда получается

$$\sum (a_{,,} \ln P_{,,} - a_{,} \ln P_{,}) = \text{const},$$

где $P$ пропорционально концентрации или активной массе $C$, и, следовательно, концентрацию можно ввести вместо давления без изменения постоянства всего выражения; таким образом;

$$\sum (a_{,,} \ln C_{,,} - a_{,} \ln C_{,}) = \text{const}.$$

Это представляет собой не что иное, как логарифмированную формулу Гульдберга—Вааге.

## X. ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА АВОГАДРО В РАСТВОРАХ. ИЗМЕНЕНИЯ ЗАКОНА ГУЛЬДБЕРГА — ВААГЕ

В предшествующем разделе была сделана попытка доказать существование генетической связи между законом Гульдберга—Вааге как с известными, так и с вновь установленными для растворов законами Бойля, Генри, Гей-Люссака и Авогадро. Для закона Бойля в приложении к газам наличие этой связи было еще раньше доказано, исходя из положений термодинамики.

Теперь речь пойдет о дальнейшем развитии законов химического равновесия, и, следовательно, в первую очередь об изучении более строгого соответствия трех основных законов, из которых можно было вывести закон Гульдберга и Вааге и установить границы его применимости.

Если мы ограничимся «идеальными растворами», то в первую очередь столкнемся с рядом явлений, которые при теперь довольно четко проводимой аналогии между растворами и газами близки по смыслу обнаруженным ранее так называемым отклонениям от закона Авогадро для газов.

Как тогда, например, при расчетах на основании этого закона давление паров хлористого аммония получилось слишком высоким, в некоторых случаях также и осмотическое давление оказывается ненормально высоким. Впоследствии выяснилось, что причиной завышенных данных в первом случае было разложение ⟨хлористого аммония⟩ на соляную кислоту и аммиак; очевидно, то же самое можно предполагать и у растворов в такого рода случаях. Однако необходимо признать, что в растворах подобные отклонения более многочисленны и они проявляются для тех веществ, разложение которых трудно предположить обычным образом. Такое поведение водных растворов характерно для большинства солей сильных кислот и оснований. Существование так называемого нормального молекулярного понижения точки замерзания и давления ⟨насыщенного⟩ пара было впервые обнаружено, когда Рауль обратился к изучению ⟨свойств растворов⟩ органических соединений. Только там нормальное поведение наблюдалось почти без исключения. Таким образом, кажется рискованным широко применять закон Авогадро к растворам, как здесь имело место, и я на это не решился бы, если бы Аррениус не указал мне письменно на вероятность того, что у солей и тому подобных ⟨веществ⟩ в водных растворах происходит расщепление на ионы. Действительно, насколько исследовано, растворы, подчиняющиеся закону Авогадро, не проводят ток. Это указывает, что в таких растворах не происходит распада на ионы, и дальнейшая экспериментальная проверка других растворов не проводилась, так как, согласно предположению Аррениуса, отклонения от закона Авогадро могут быть вычислены ⟨лишь⟩ из электропроводности.

В соответствии с этим при дальнейшем мы попытаемся учесть так называемые отклонения от закона Авогадро при сохранении прежде всего законов Бойля и Гей-Люссака для растворов, и дать тем самым возможность развитию интерпретации формулы Гульдберга и Вааге.

Можно очень легко вкратце изложить, какие изменения претерпевают в свете сказанного выше введенные ⟨ранее⟩ выражения.

Общее выражение законов Бойля, Гей-Люссака и Авогадро $APV = 2T$, которое мы вывели в разд. V, превращается в $APV = 2iT$, если давление в $i$ раз больше предполагаемой величины.

Соответственно этому и работа, совершенная при обратимом изменении в растворах, будет равна $i$-кратному значению прежней ⟨величины⟩, и в ней будет заключаться работа всего превращения, которая, следовательно, может быть легко определена с помощью модифицированной выше формулировки Гульдберга и Вааге.

Если мы при этом возьмем полученное в конце проведенного кругового процесса в разд. VI выражение {3} + {6} = 0, то, очевидно, в нем рабочие процессы {3} и {6}, которые раньше были обозначены через $\Sigma 2a_{''}TdP_{''}/P_{''}$ и $\Sigma 2a_{'}TdP_{'}/P_{'}$, теперь будут выражаться соответствующими величинами, в $i$ раз большими, причем конечное выражение будет иметь вид

$$\sum \left(a_{''}i_{''}\frac{dP_{''}}{P_{''}} - a_{'}i_{'}\frac{dP_{'}}{P_{'}}\right) = 0.$$

После интегрирования этого выражения получим

$$\Sigma\ (a_{''}i_{''} \ln P_{''} - a_{'}i_{'} \ln P_{'}) = \text{const},$$

и при введении ⟨значения⟩ концентрации или активной массы $C$ вместо пропорциональной ⟨величины⟩ давления ⟨будем иметь⟩

$$\Sigma\ (a_{''}i_{''} \ln C_{''} - a_{'}i_{'} \ln C_{'}) = \text{const}.$$

Это является, следовательно, логарифмированной формулой Гульдберга—Вааге в ее новом виде, которая отличается от предыдущей просто тем, что введены значения $i$.

В заключение следует доказать, что вновь полученное выражение показывает значительно лучшее согласие с фактами, чем записанное в своей первоначальной форме; для этого необходимо точное знание соответствующих значений $i$, причем мы ограничимся ⟨только⟩ водными растворами, так как лишь там имеется достаточно экспериментального материала, чтобы попытаться произвести требуемую проверку.

## XI. ОПРЕДЕЛЕНИЯ $i$ ДЛЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Точно так же, как для обоснования приложения закона Авогадро к растворам мы пользовались четырьмя различными путями, мы можем воспользоваться этими же путями для обнаружения соответствующих отклонений, т. е. для определения $i$. Из них, однако, наиболее эффективным является метод, базирующийся на понижении точки замерзания, из-за обширных и тщательных исследований, имеющихся в этой области, потому мы и смогли в дальнейших рассуждениях вполне ограничиться этим путем.

Итак, мы вернемся к круговому процессу, в котором на основе определений точки понижения замерзания была показана возможность сущест-

вования закона Авогадро в растворах ⟨(см. разд. IX)⟩. Этот процесс привел к выражению

$$100Wt/T = 2T,$$

в котором второй член соответствует работе, совершенной при обратимом удалении того количества растворителя, в котором растворена килограмм-молекула ⟨вещества⟩; ее, следовательно, нужно умножить ⟨значение работы в этом выражении⟩ на $i$:

$$100\ Wt/T = 2iT.$$

Отсюда сразу становится ясным очень простой способ определения $i$. Эта величина из приведенного уравнения оказывается пропорциональной $t$, т. е. молекулярному понижению точки замерзания, так как все другие величины ($T$ — абсолютная температура плавления, $W$ — скрытая теплота плавления растворителя) постоянны. Но теперь значение молекулярного понижения точки замерзания для раствора тростникового сахара, равное 18,5, хорошо подчиняется закону Авогадро. Поэтому $i = 1$; для других веществ $i$, следовательно, выражается этим понижением точки замерзания, поделенным на 18,5. Почти совсем тот же результат получится, если в это же уравнение вместо $T$ и $W$ ввести аналогичные величины для льда, соответственно 273 и 79; это будет использовано в последующих расчетах.

## XII. ПРОВЕРКА ВИДОИЗМЕНЕННОГО ЗАКОНА ГУЛЬДБЕРГА—ВААГЕ

При применении предложенной зависимости и, следовательно, при проведенном читателем сравнении с результатами теории Гульдберга—Вааге необходимо кратко напомнить о различных формах ее видоизменений в течение определенного времени. Прежде всего мы представим рассматриваемую зависимость в виде простой формулы, в которой могут быть отражены положения Гульдберга и Вааге, а именно

$$\Sigma ai \ln C = K. \tag{1}$$

Это ⟨выражение⟩ отличается от выражения, приведенного в разд. X, просто тем, что величины, относящиеся к составным частям обеих систем, приведены ⟨здесь⟩ с обратным знаком.

Первоначальное выражение шведских[9] исследователей[12*] тогда совершенно аналогично:

$$\Sigma k \ln C = K, \tag{2}$$

лишь только в нем ⟨коэффициент⟩ $k$ для каждой рассматриваемой составной части необходимо определять из условий равновесия в каждом отдельном случае.

[12*] Christiania vid. selsk. forhandl., 1864, Bd. 7, S. 35—45, 92—94, 111—120.

Когда Гульдберг и Вааге при проведении этих опытов вновь нашли соответствующий коэффициент $k$ равным 1 [13*], они выразили открытый закон в упрощенной форме:

$$\Sigma \ln C = K. \tag{3}$$

Однако в их последней статье [14*] в эту формулу вводится новая величина $a$ — число молекул — и в соответствии с предложенным ранее выражением для газов, исходя из термодинамических предпосылок, дается новая формула:

$$\Sigma a \ln C = K, \tag{4}$$

которую мы потому и назвали выше формулой Гульдберга и Вааге.

Когда-то таким образом упрощенное выражение с целочисленными коэффициентами шведские исследователи широко применяли при изучении растворов. Недавно [15*] Лемуан на основе опытов Шлёзинга по ⟨изучению⟩ растворимости карбоната кальция в воде, содержащей углекислоту, снова обратился ⟨при расчете⟩ к первоначальной формуле (2), которая позволяет точнее определять в общем нецелочисленные коэффициенты. Однако и в этом случае не удалось бы достичь полного согласия результатов с теорией.

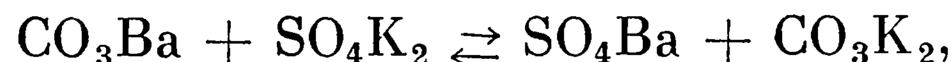
Ввиду такой неопределенности предлагаемая нами формула имеет то преимущество, что входящие в нее коэффициенты были с самого начала полностью определены, и, следовательно, правильность их легко может быть проверена экспериментальным путем. В действительности при этом окажется, что в случаях, изученных Гульдбергом и Вааге, предложенная этими исследователями и ставшая общепринятой простая формула специальных целочисленных значений ⟨коэффициента⟩ абсолютно справедлива и что подобное упрощение ⟨формулы⟩ в большинстве случаев допустимо, это отвечает подчеркнутой нами выше применимости закона Авогадро для растворов. С другой стороны, исследование упомянутой выше зависимости, проведенное Шлёзингом и поставленное во главу угла Лемуаном, окажется несостоятельным, так как при этом ⟨в уравнении⟩ будут фигурировать те же дробные коэффициенты, которые получал и Шлезинг.

Прежде чем мы перейдем к более детальной проверке нашей закономерности, необходимо приложить ее к ⟨такому⟩ случаю, когда присутствуют частично не растворенные вещества, это происходит исключительно просто, причем все приведенные выше формулы хорошо отражают эту закономерность, если считать, что такого рода вещества находятся в растворе до насыщения, т. е. концентрация растворенных веществ постоянна; все относящиеся к этому ⟨случаю⟩ концентрации, следовательно, можно перевести из первого члена упомянутого выше уравнения во второй без изменения постоянства величины последнего. Итак, все остается точно таким же, лишь только в первом члене следует рассматривать исключительно растворенные вещества.

---

13* *Guldberg C.*, *Waage P.* Études sur les affinités chimiques. Christiania, 1867.
14* J. prakt. Chem., 1879, Bd. 19, S. 69.
15* *Lemoine G.* Études sur les équilibres chimiques. P., 1881, p. 266.

1. Прежде всего мы обратимся к наблюдениям Гульдберга—Вааге. Эти исследователи изучали в первую очередь состояние равновесия, выражаемое следующим образом:



$$CO_3Ba + SO_4K_2 \rightleftarrows SO_4Ba + CO_3K_2,$$

и нашли в соответствии с их упрощенной формулой

$$\ln C_{SO_4K_2} - \ln C_{CO_3K_2} = k.$$

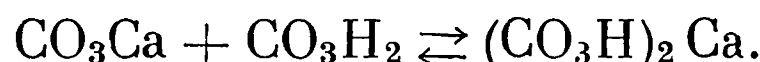
Но из нашей формулы вытекает почти та же зависимость, так как для $SO_4K_2$ $a = 1$ и $i = 2{,}11$; для $CO_3K_2$ $a = 1$ и $i = 2{,}26$, следовательно,

$$\ln C_{SO_4K_2} - 1{,}07 \ln C_{CO_3K_2} = k.$$

Такое же совпадение обоих результатов наблюдается, если имеем дело с натриевыми солями. В этом случае, когда $i$ для $SO_4Na_2$ и $CO_3Na_2$ соответственно равны 1,91 и 2,18, получаем следующее выражение:

$$\ln C_{SO_4Na_2} - 1{,}14 \ln C_{CO_3Na_2} = k.$$

2. В упомянутых выше опытах Шлёзинга [16*] мы уже не ожидаем получить коэффициенты в виде целых чисел. В них речь идет о растворимости карбоната кальция в воде, содержащей углекислоту, т. е. о равновесии, которое можно выразить следующим образом:



$$CO_3Ca + CO_3H_2 \rightleftarrows (CO_3H)_2Ca.$$

Поскольку для углекислоты $i = 1$, для гидрокарбоната кальция $i = 2{,}56$, то мы должны получить выражение

$$0{,}39 \ln C_{CO_3H_2} - \ln C_{(CO_3H)_2Ca} = K,$$

тогда как Шлёзинг нашел следующее выражение:

$$0{,}37866 \ln C_{CO_3H_2} - \ln C_{(CO_3H)_2Ca} = K,$$

и для соответствующих бариевых солей мы имеем хорошее согласие, поскольку для гидрокарбоната бария $i = 2{,}66$, в результате получили

$$0{,}376 \ln C_{CO_3H_2} - \ln C_{(CO_3H)_2Ba} = K,$$

тогда как опыт дал следующее:

$$0{,}38045 \ln C_{CO_3H_2} - \ln C_{(CO_3H)_2Ba} = K.$$

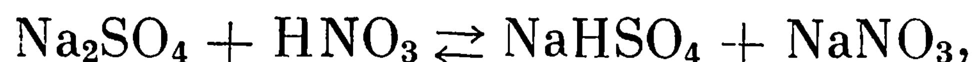
3. Теперь мы обратимся к опытам Томсена [17*] по изучению взаимодействия серной кислоты с нитратом натрия в растворе; этот исследователь получил результаты, действительно совпадающие с предсказанными Гульдбергом и Вааге. Но это как раз снова тот самый случай, когда закономерность и формула Гульдберга—Вааге приводят к одному и тому же результату.

---

16* C. r. Acad. Sci., 1872, t. 74, p. 1552; t. 75, p. 70.

17* *Thomsen J.* Thermochemische Untersuchungen. P., 1882. T. 1.

Если равновесие в данном случае выразить следующим образом:



$$Na_2SO_4 + HNO_3 \rightleftarrows NaHSO_4 + NaNO_3,$$

то, согласно выражению Гульдберга—Вааге, получим

$$\ln C_{Na_2SO_4} + \ln C_{HNO_3} - \ln C_{NaHSO_4} - \ln C_{NaNO_3} = K.$$

Но поскольку

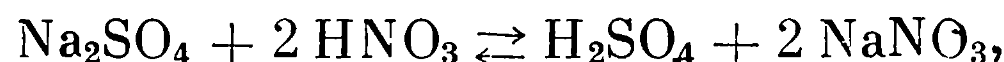
$$i_{Na_2SO_4} = 1{,}91;\ i_{HNO_3} = 1{,}84;\ i_{NaHSO_4} = 1{,}88;\ i_{NaNO_3} = 1{,}82,$$

и мы, следовательно, получим

$$1{,}05 \ln C_{Na_2SO_4} + 1{,}06 \ln C_{HNO_3} - 1{,}03 \ln C_{NaHSO_4} - \ln C_{NaNO_3} = K,$$

что почти то же самое.

Если же, наоборот, мы выразим это равновесие следующим ниже уравнением:



$$Na_2SO_4 + 2\,HNO_3 \rightleftarrows H_2SO_4 + 2\,NaNO_3,$$

то представления Гульдберга и Вааге приводят к

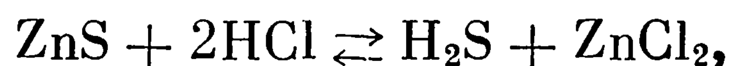
$$\ln C_{Na_2SO_4} + 2 \ln C_{HNO_3} - \ln C_{H_2SO_4} - 2 \ln C_{NaNO_3} = K,$$

в то время ⟨как⟩ мы получаем

$$\ln C_{Na_2SO_4} + 2{,}03 \ln C_{HNO_3} - 1{,}07 \ln C_{H_2SO_4} - 1{,}91 \ln C_{NaNO_3} = K,$$

итак, снова почти полное совпадение.

4. Исследование Оствальдом[18*] действия соляной кислоты на сернистый цинк, при котором также устанавливается равновесие, выраженное следующим образом:



$$ZnS + 2HCl \rightleftarrows H_2S + ZnCl_2,$$

приводит нас с учетом того, что $i_{HCl} = 1{,}98$; $i_{H_2S} = 1{,}04$; $i_{ZnCl_2} = 2{,}53$, к отношению

$$3{,}96 \ln C_{HCl} - 1{,}04 \ln C_{H_2S} - 2{,}53 \ln C_{ZnCl_2} = K.$$

Здесь, очевидно, в начале реакции, когда имелись только соляная кислота и сернистый цинк, концентрации сероводорода и хлористого цинка равны в этом ряду опытов. Результат тогда был выражен таким образом: начальная концентрация соляной кислоты обозначена через объем ($V$), в котором находилось определенное количество взятой для опыта кислоты, в то время как ее часть, прореагировавшая с сернистым цинком и превратившаяся в хлористый цинк, обозначается через $x$.

Таким образом, мы получаем

$$3{,}96 \ln \frac{1-x}{V} - 3{,}57 \ln \frac{x}{V} = \text{const}$$

---

[18*] J. prakt. Chem., 1879, Bd. 19, S. 480.

⟨Таблица 6⟩

| Объем ($V$) | Прореагировавшая часть | $\frac{x}{(1-x)^{1,11}} V^{0,11}$ |
|---|---|---|
| 1 | 0,0411 | 0,043 |
| 2 | 0,038 | 0,0428 |
| 4 | 0,0345 | 0,0418 |
| 8 | 0,0317 | 0,0413 |

⟨Таблица 7⟩

| Объем ($V$) | Прореагировавшая часть ($x$) |
|---|---|
| 2 | 0,0238 |
| 4 | 0,0237 |
| 8 | 0,024 |
| 16 | 0,0241 |

и, следовательно, также

$$\frac{x}{(1-x)^{1,11}} V^{0,11} = \text{const}.$$

В самом деле, эта функция является почти постоянной ⟨(табл. 6)⟩.

В опытах, проведенных аналогичным образом с серной кислотой, где $i$ для $H_2SO_4$ и $ZnSO_4$ соответственно равны 2,06 и 0,98, совершенно аналогичным образом получаем

$$\frac{x}{(1-x)^{1,02}} V^{0,02} = \text{const},$$

что, следовательно, близко подходит к постоянным значениям $x$; это также несомненно следует из опыта, как наглядно показывает табл. ⟨7⟩.

5. Заслуживают также внимания и опыты Энгеля[19*], посвященные изучению растворимости карбоната магния в содержащей углекислоту воде, следовательно, речь идет о таком равновесии:



$$CO_3Mg + CO_3H_2 \rightleftarrows (CO_3H)_2Mg.$$

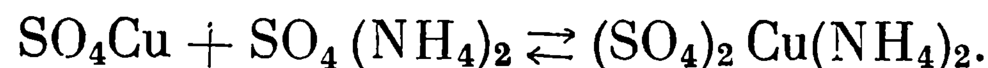
В данном случае наша формула, так как $i$ для бикарбоната магния равен —2,64, приводит к следующему выражению:

$$0,379 \ln C_{CO_3H_2} - \ln C_{(CO_3H)_2Mg} = K,$$

в то время как было найдено

$$0,37 \ln C_{CO_3H_2} - \ln C_{(CO_3H)_2Mg} = K.$$

6. Мы упоминаем здесь также и об опытах этого исследователя[20*] по изучению одновременной растворимости сульфатов аммония и меди, при которых рассматривается главным образом равновесие



$$SO_4Cu + SO_4(NH_4)_2 \rightleftarrows (SO_4)_2Cu(NH_4)_2.$$

Так как двойная соль всегда находилась частично в нерастворенном состоянии и ⟨коэффициенты⟩ $i$ для $SO_4Cu$ и $SO_4(NH_4)_2$ соответственно 0,98

---

[19*] C. r. Acad. Sci., 1885, t. 100, p. 344, 352.

[20*] Ibid., 1886, t. 102, p. 113.

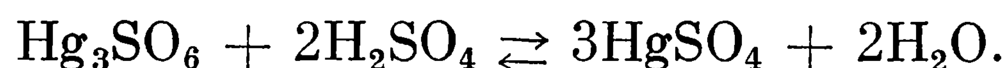
и 2,0, мы получаем здесь выражение

$$0{,}49 \ln C_{SO_4Cu} + \ln C_{SO_4(NH_4)_2} = K,$$

в то время как было найдено

$$0{,}438 \ln C_{SO_4Cu} + \ln C_{SO_4(NH_4)_2} = K.$$

7. В заключение мы напомним еще об опытах Ле Шателье [21*] по изучению равновесия между основным сульфатом ртути и серной кислотой, выражаемого в следующем виде:



$$Hg_3SO_6 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 3HgSO_4 + 2H_2O.$$

Мы ожидаем в этом случае, где $i$ для $H_2SO_4$ и $HgSO_4$ равны соответственно 2,06 и 0,98, следующее выражение:

$$1{,}4 \ln C_{H_2SO_4} - \ln C_{HgSO_4} = K,$$

в то время как было найдено

$$1{,}58 \ln C_{H_2SO_4} - \ln C_{HgSO_4} = K.$$

В общем, следовательно, можно указать на вполне удовлетворительное совпадение вычисленных и экспериментальных данных.

---

# 9

# О ТЕОРИИ ДИССОЦИАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ [1]

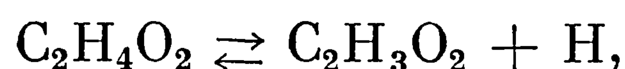
Недавно [1*] один из нас опубликовал работу, посвященную развитию известного закона Авогадро, который может применяться также и для растворов, если осмотическое давление принимает на себя роль давления газа, другими словами, если осмотическое давление ряда разбавленных растворов и давление ряда разреженных газов равны при одной и той же молекулярной концентрации и при одинаковой температуре [2]. Однако уже в этой работе было отмечено, что водные растворы большинства солей, кислот и оснований ведут себя иначе, их осмотическое давление часто превышает ожидаемое в соответствии с высказанными соображениями. Вскоре после этого [2*] странное поведение растворов попытался объяснить Аррениус тем, что аномальное поведение соответствующих веществ в водных растворах обусловлено частичным распадением молекул на ионы.

Все, что было известно в этой области до сих пор, вполне соответствует этому мнению: существующая зависимость между электропроводностью и понижением точки замерзания, с одной стороны [3*], и изотоническим

[21*] Ibid., 1883, t. 97, p. 1555.
[1*] Ztschr. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 481.
[2*] Ibid., S. 631.
[3*] Ibid., 1888, Bd. 2, S. 491.

коэффициентом де Вриеса [4*] — с другой, вполне совпадает с выдвинутыми Аррениусом положениями, и тем самым универсальность приложения расширенного закона Авогадро хорошо подтверждается. В связи с этим возникла необходимость проверить справедливость аргументов, предлагаемых в защиту универсальности приложения закона Авогадро и в других случаях. Для этой цели нам казались наиболее подходящими выводы, недавно сделанные Оствальдом [5*], а вскоре после него Планком [6*] из теории Аррениуса, проверенные для многих случаев Оствальдом. Так называемый закон разбавления, как известно, гласит, что увеличение молекулярной электропроводности с разбавлением растворов наблюдается для многих веществ (например, для уксусной кислоты) и связано с возрастанием распада на ионы. Это вполне согласуется с основными положениями Аррениуса. К тому же между ионами и нераспавшимися молекулами устанавливается равновесие, которое полностью подчиняется обычному закону диссоциации.

Если здесь имеется в виду распад молекулы на два иона, как, например, в случае одноосновной уксусной кислоты, то равновесие может быть выражено следующей схемой:



$$C_2H_4O_2 \rightleftarrows C_2H_3O_2 + H,$$

откуда следует

$$\frac{m^2/v^2}{(1-m)\,v} = \frac{m^2}{v\,(1-m)} = \text{const},$$

где $m$ — часть молекул уксусной кислоты, распавшихся на ионы. Эта величина может быть вычислена на основании теории Аррениуса как частное от деления величины молекулярной электропроводности при данном разбавлении на молекулярную электропроводность при бесконечном разбавлении.

Следующие ниже опыты были поставлены главным образом, чтобы путем личных наблюдений убедиться в справедливости электролитической теории. Я сообщаю результаты этих опытов лишь потому, что г. Оствальд отложил публикацию результатов аналогичных опытов до окончания ставших ему известными моих исследований.

Определения проводились по методике Кольрауша с применением сопротивления Аррениуса. Взятая для опыта вода (разбавление производилось до 1/10000-нормальной концентрации ⟨раствора⟩) была получена путем перегонки над фосфорной кислотой с целью удаления аммиака, оказывающего, как это доказано опытами, столь вредное действие на кислоты. Вода добавлялась лишь тогда, когда электропроводность в этих условиях достигала возможного минимума 0,0000000001 $Ом^{-1}$. Мы избегали вносить какие-либо поправки на электропроводность воды, взятой для растворов, так как было бы очень трудно провести такие измерения.

---

[4*] Ibid., S. 415.
[5*] Ibid., S. 36, 270.
[6*] Wiedemann's Ann., 1888, Bd. 34, S. 147.

| $v$, л | $\mu$ | $100m$ (наблюденное) | $100m$ (вычисленное) |
|---|---|---|---|
| Уксусная кислота при 14,1°, $\mu_\infty = 316$, $\log_n K = 5{,}25 \div 10$ | | | |
| 0,994 | 1,27 | 0,402 | 0,42 |
| 2,02 | 1,94 | 0,614 | 0,6 |
| 15,9 | 5,26 | 1,66 | 1,67 |
| 18,1 | 5,63 | 1,78 | 1,78 |
| 1 500 | 46,6 | 14,7 | 15,0 |
| 3 010 | 64,8 | 20,5 | 20,2 |
| 7 480 | 95,1 | 30,1 | 30,5 |
| 15 000 | 129 | 40,8 | 40,1 |
| Уксусная кислота при 19,1°, $\mu_\infty = 335$, $\log_n K = 5{,}337 \div 10$ | | | |
| 9,269 | 4,69 | 1,4 | 1,49 |
| $9{,}269 \cdot 2$ | 6,69 | 2 | 1,99 |
| $9{,}269 \cdot 2^2$ | 9,38 | 2,8 | 2,8 |
| $9{,}269 \cdot 2^3$ | 13,2 | 3,94 | 3,93 |
| $9{,}269 \cdot 2^4$ | 18,6 | 5,52 | 5,52 |
| $9{,}269 \cdot 2^5$ | 25,9 | 7,75 | 7,71 |
| $8{,}269 \cdot 2^6$ | 35,9 | 10,7 | 10,7 |
| $9{,}269 \cdot 2^7$ | 49,6 | 14,8 | 14,8 |
| $9{,}269 \cdot 2^8$ | 67,4 | 20,1 | 20,3 |
| $9{,}269 \cdot 2^9$ | 91,6 | 27,3 | 27,4 |
| $9{,}269 \cdot 2^{10}$ | 122 | 36,3 | 36,2 |
| Молочная кислота при 14,1°, $\mu_\infty = 305$, $\log_n K = 5{,}214 \div 10$ | | | |
| 9,06 | 3,73 | 1,19 | 1,21 |
| 86,4 | 11,4 | 3,74 | 3,69 |
| 858 | 33,5 | 11 | 11,2 |
| 1 740 | 47,1 | 15,4 | 15,5 |
| 4 290 | 70,7 | 23,2 | 23,2 |
| Молочная кислота при 19,1°, $\mu_\infty = 327$, $\log_n K = 5{,}274 \div 10$ | | | |
| 5,6 | 3,23 | 0,99 | 1,03 |
| $5{,}6 \cdot 2$ | 4,69 | 1,43 | 1,44 |
| $5{,}6 \cdot 2^2$ | 6,69 | 2,04 | 2,03 |
| $5{,}6 \cdot 2^3$ | 9,44 | 2,88 | 2,86 |
| $5{,}6 \cdot 2^3$ | 9,44 | 2,88 | 2,86 |
| $5{,}6 \cdot 2^4$ | 13,2 | 4,04 | 4,02 |
| $5{,}6 \cdot 2^5$ | 18,5 | 5,66 | 5,64 |
| $5{,}6 \cdot 2^6$ | 25,8 | 7,88 | 7,88 |
| $5{,}6 \cdot 2^7$ | 35,7 | 10,9 | 11 |
| $5{,}6 \cdot 2^8$ | 49,4 | 15,1 | 15,1 |
| $5{,}6 \cdot 2^9$ | 67,1 | 20,5 | 20,7 |
| $5{,}6 \cdot 2^{10}$ | 90,1 | 27,5 | 28 |
| $5{,}6 \cdot 2^{11}$ | 121 | 36,8 | 36,9 |
| Бензойная кислота при 19,1°, $\mu_\infty = 307$, $\log_n K = 5{,}921 \div 10$ | | | |
| 43,89 | 18 | 5,85 | 5,87 |
| $43{,}89 \cdot 2$ | 25,1 | 8,19 | 8,2 |
| $43{,}89 \cdot 2^2$ | 35 | 11,4 | 11,4 |
| $43{,}89 \cdot 2^3$ | 48,4 | 15,7 | 15,7 |
| $43{,}89 \cdot 2^4$ | 65,9 | 21,5 | 21,4 |
| $43{,}89 \cdot 2^5$ | 88,6 | 28,9 | 29 |

Продолжение

| $v$, л | $\mu$ | $100m$ (наблюденное) | $100m$ (вычисленное) |
|---|---|---|---|
| Бензойная кислота при 19,1°, $\mu_\infty = 307$, $\log_n K = 5{,}921 \div 10$ | | | |
| $43{,}89 \cdot 2^6$ | 117 | 38,1 | 38,1 |
| $43{,}89 \cdot 2^7$ | 150 | 48,8 | 49 |
| Шикимовая кислота 7* при 14,1°3, $\mu_\infty = 303$, $\log_n K = 5{,}848 \div 10$ | | | |
| 10,235 | 8,06 | 2,66 | 2,65 |
| $10{,}235 \cdot 2$ | 11,4 | 3,76 | 3,73 |
| $10{,}235 \cdot 2^2$ | 15,9 | 5,25 | 5,23 |
| $10{,}235 \cdot 2^3$ | 22,3 | 7,36 | 7,31 |
| $10{,}235 \cdot 2^4$ | 32,2 | 10,7 | 11,2 |
| $10{,}235 \cdot 2^5$ | 42,6 | 14,1 | 14,1 |
| $10{,}235 \cdot 2^6$ | 57,9 | 19,1 | 19,3 |
| $10{,}235 \cdot 2^7$ | 78,4 | 25,9 | 26,2 |
| $10{,}235 \cdot 2^8$ | 105 | 34,6 | 34,8 |
| $10{,}235 \cdot 474$ | 133 | 44 | 43,8 |
| $10{,}235 \cdot 941$ | 166 | 54,6 | 55,2 |
| Муравьиная кислота при 14,1°, $\mu_\infty = 330$, $\log_n K = 6{,}296 \div 10$ | | | |
| 9,77 | 14,3 | 4,33 | 4,3 |
| 11,4 | 15,3 | 4,64 | 4,64 |
| 112 | 45,4 | 13,0 | 13,8 |
| 217 | 61,7 | 18,7 | 18,8 |
| 412 | 81,1 | 24,6 | 24,8 |
| 817 | 108 | 46,7 | 46,5 |
| 4 110 | 193 | 58,5 | 58,2 |
| 8 160 | 231 | 70 | 69,8 |
| Монохлоруксусная кислота при 14,1°, $\mu_\infty = 311$, $\log_n K = 7{,}2 \div 10$ | | | |
| 20 | 51,6 | 16,6 | 16,3 |
| 205 | 132 | 42,3 | 43 |
| 408 | 170 | 54,7 | 54,3 |
| 2 060 | 251 | 30,6 | 80,1 |
| 4 080 | 274 | 88,1 | 88 |
| 10 100 | 295 | 94,8 | 94,4 |
| 20 700 | 300 | 96,3 | 97,1 |

Поэтому мы ограничились лишь исследованием таких растворов, в которых электропроводность достаточно высока, что позволяет пренебречь электропроводностью дистиллированной воды. Взятые для опытов вещества после очистки по обычной методике либо подвергались перегонке с платиновым холодильником, либо перекристаллизовывались в платиновом

7* Эта кислота была исследована ее первооткрывателем профессором Эйкманом из Токио.

сосуде для того, чтобы избежать возможного попадания компонентов, входящих в состав стекла. Очень разбавленные растворы приготовлялись определенной концентрации, что достигалось путем введения точно измеренного количества в сосуд сопротивления и добавкой затем определенного количества воды. В другой раз растворы приготовлялись путем повторного уменьшения концентраций наполовину с помощью двух пипеток одинакового объема.

Результаты опытов записаны таким образом (см. таблицу), что сначала приводится объем ($v$) в литрах, в котором растворена грамм-молекула соответствующего вещества, затем следует молекулярная электропроводность ($\mu$), т. е. приведенная к электропроводности ртути при 0° определенная непосредственно электропроводность, умноженная на $10^7\, v$. В третьей колонке таблицы приводится значение количества молекул, распавшихся на ионы ($m$), которое получается путем деления $\mu$ на значение молекулярной электропроводности при бесконечном разбавлении ($\mu_\infty$); последняя величина определяется для тех натриевых солей, которые в водном разбавленном растворе почти полностью распадаются на ионы и молекулярная электропроводность которых отличается от молекулярной электропроводности водородных соединений на определенную известную величину. Наконец, в последней колонке представлена величина $m$, вычисленная на основе выражения

$$m^2/v\,(1 - m) = K,$$

где $K$ определяется из результатов опыта. В заключение следует отметить, что обе приведенные величины $m$, как наблюденные, так и вычисленные, умножены на 100 и выражают количество распавшихся молекул в процентах.

Следует заметить, что применение платинированных электродов в разбавленных растворах муравьиной и монохлоруксусной кислот вызывает постепенное изменение электропроводности: с одной стороны, ее увеличение, с другой — уменьшение. Поэтому для этих опытов мы пользовались неплатинированными электродами; к сожалению, при работе с ними при малом сопротивлении измерения недостаточно надежны; в этих случаях достаточно надежны опыты с платинированными электродами, если они проводятся быстро после встряхивания.

Вероятно, нет особой необходимости указывать на убедительное подтверждение в этом случае закона разбавления Оствальда; еще ни один случай обычной диссоциации никогда не проверялся в столь широких пределах.

# 10
# ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ОСМОТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ, ПОНИЖЕНИЕМ ТОЧКИ ЗАМЕРЗАНИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ[1]

Вслед за опытами де Вриеса [1*] мы исследовали электропроводность некоторых солей. Целью при этом явилась проверка установленной Аррениусом зависимости [2*] между осмотическим давлением и понижением точки замерзания, с одной стороны, и электропроводностью с другой. Соответственно этому для исследования были выбраны специально такие случаи, где проведенная до сих пор проверка не показала значительных отклонений между фактами и теорией. Поэтому в первую очередь для изучения были взяты растворы сульфата магния, хлорида калия и аммония, для которых опыты по исследованию осмотического давления и электропроводности привели к различным результатам [3*]. Это видно из следующих данных о сумме молекул ионов на 100 молекул, полученных из двух рядов опытов ⟨(табл. 1)⟩.

Во вторую очередь подверглись исследованию растворы хлоридов лития, кальция, стронция, магния и меди, а также и нитрата кальция, где наблюдалось несоответствие результатов измерения электропроводности [4*] и понижения точки замерзания. Относящиеся к этому данные аналогичны приведенным выше ⟨(табл. 2)⟩.

Наконец, для исследования был взят и ферроцианид калия, который обладает весьма высоким числом ионов, и благодаря этому проверка электрических зависимостей представляла особый интерес. Исследование проводилось способом, подробно описанным раньше [5*] Кольраушем, опыты ставились при 14°, при той же температуре работал и де Вриес. Один и тот же по возможности чистый препарат ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $FeCy_6K_4 \cdot 3H_2O$) применялся для обеих серий опытов по определению осмотического давления

⟨Таблица 1⟩

| Раствор | Определение осмотического давления | Определение электропроводности |
|---|---|---|
| 0,4-нормальный $MgSO_4$ | 110 | 135 |
| 0,2-нормальный $KCl$ | 169 | 184 |
| 0,13-нормальный $NH_4Cl$ | 169 | 185 |

1* Ztschr. phys. Chem., 1889, Bd. 3, S. 103.
2* Ibid., 1887, Bd. 1, S. 636.
3* Ibid., 1888, Bd. 2, S. 430.
4* Ibid., S. 496.
5* Ibid., S. 777.

⟨Таблица 2⟩

| Раствор | Определение точки замерзания | Определение электропроводности | Раствор | Определение точки замерзания | Определение электропроводности |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1-нормальный LiCl | 194 | 180 | 0,09-нормальный $SrCl_2$ | 284 | 254 |
| 0,17-нормальный LiCl | 194 | 178 | 0,21-нормальный $SrCl_2$ | 259 | 245 |
| 0,28-нормальный LiCl | 195 | 175 | 0,075-нормальный $CuCl_2$ | 271 | 253 |
| 0,095-нормальный $CaCl_2$ | 274 | 252 | 0,19-нормальный $CuCl_2$ | 256 | 241 |
| 0,24-нормальный $CaCl_2$ | 262 | 242 | 0,13-нормальный $Ca(NO_3)$ | 250 | 235 |
| 0,11-нормальный $MgCl_2$ | 271 | 243 | 0,21-нормальный $Ca(NO_3)$ | 245 | 223 |
| 0,27-нормальный $MgCl_2$ | 266 | 238 | 0,36-нормальный $Ca(NO_3)_2$ | 242 | 208 |

и измерению электропроводности или один и тот же раствор ($CaCl_2$, LiCl, $MgCl_2$, $SrCl_2$, $CaN_2O_6$) с определенным содержанием применялся для обеих серий опытов. Результаты измерений после вычета значения электропроводности дистиллированной воды пересчитывались на молекулярную электропроводность ($\mu$) с учетом соответствующего объема ($V$) в литрах, содержащего один грамм-эквивалент (табл. ⟨3⟩).

При использовании приведенных здесь расчетов для определения части молекул, распавшихся на ионы при данной концентрации, речь идет прежде всего о нахождении максимальной величины электропроводности при бесконечном разбавлении. В качестве таковой выбрано полученное выше максимальное значение, а разбавление проводилось с применением по возможности чистой воды [6*] до того, что в действительности был достигнут максимум, как это имело место для хлористого лития, хлористого аммония, хлористого калия, хлористого стронция, нитрата кальция и почти для ферроцианида калия. Там, где это не удавалось, в качестве $\mu_\infty$ выбраны просто самые высокие значения:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LiCl | 82,7 | KCl | 107,9 | $NH_4Cl$ | 100,0 | | |
| $CaCl_2$ | 100,5 | $SrCl_2$ | 94,2 | $MgCl_2$ | 87,2 | $CuCl_2$ | 93,3 |
| $MgSO_4$ | 91,2 | $CaN_2O_6$ | 92,0 | $FeCy_6K_4$ | 122,6 | | |

При таком выборе теперь можно легко рассчитать общее число молекул и ионов на 100 растворенных молекул при известной концентрации, следовательно,

$$100\frac{\mu_\infty-\mu}{\mu_\infty}+100k\frac{\mu}{\mu_\infty}=100\frac{\mu_\infty+(k-1)\mu}{\mu_\infty},$$

где $k$ — число ионов, на которые распадается ⟨одна⟩ молекула; тогда речь идет лишь о сравнении этих данных с результатами опытов де Вриеса с выведенными им отсюда изотоническими коэффициентами; последние, конечно, умножаются на 100.

[6*] Электропроводность 0,00000000008 $Ом^{-1}$.

⟨Таблица 3⟩

| $V$, л | $\mu_{LiCl}$ | $\mu_{KCl}$ | $\mu_{NH_4Cl}$ | $V$, л | $\mu_{CaCl_2}$ | $\mu_{SrCl_2}$ | $\mu_{MgCl_2}$ | $\mu_{CaCl_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 65,5 | 89,7 | 85,7 | 3 | 63,3 | 66,7 | 60,6 | 61,2 |
| 8 | 69,5 | 94,2 | 90,1 | 6 | 72,8 | 71,8 | 65,7 | 67,3 |
| 16 | 73,0 | 97,9 | 93,5 | 12 | 76,3 | 76,7 | 70,4 | 72,9 |
| 32 | 75,4 | 100,4 | 95,6 | 24 | 81,5 | 80,5 | 74,1 | 76,8 |
| 64 | 77,8 | 104,0 | 97,7 | 48 | 86,5 | 84,5 | 77,9 | 81,5 |
| 128 | 79,4 | 106,1 | 99,1 | 96 | 90,0 | 87,8 | 80,8 | 85,3 |
| 256 | 80,3 | 107,1 | 99,9 | 192 | 92,8 | 90,6 | 83,3 | 87,6 |
| 512 | 81,1 | 107,2 | 100,0 | 384 | 94,5 | 92,3 | 84,7 | 89,4 |
| 1024 | 81,6 | 107,9 | 96,0 | 768 | 96,2 | 93,9 | 84,7 | 89,4 |
| 2048 | 82,7 | 107,4 | — | 1 536 | 97,3 | 94,2 | 87,2 | 92,1 |
| 4096 | 82,1 | — | — | 3 072 | 98,3 | 94,0 | — | 93,3 |
| | | | | 6 144 | 99,4 | — | — | — |
| | | | | 12 288 | 100,5 | — | — | — |

| $V$, л | $\mu_{MgSO_4}$ | $V$, л | $\mu_{Ca(NO_3)_2}$ | $V$, л | $\mu_{FeCy_6K_4}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,02 | 25,2 | 3,16 | 61,1 | 1,25 | 58,2 |
| 2,04 | 30,4 | 6,32 | 67,7 | 2,5 | 62,1 |
| 4,08 | 35,6 | 12,6 | 72,9 | 5,0 | 66,8 |
| 8,17 | 41,0 | 25,3 | 77,0 | 10,0 | 72,7 |
| 16,3 | 46,7 | 50,5 | 80,7 | 20,0 | 72,7 |
| 32,7 | 52,8 | 101,0 | 84,3 | 40,0 | 87,2 |
| 65,3 | 59,8 | 202,0 | 86,5 | 80,0 | 95,5 |
| 131,0 | 66,4 | 404,0 | 88,2 | 160,0 | 103,6 |
| 261,0 | 72,1 | 808,0 | 89,9 | 320,0 | 109,8 |
| 523,0 | 77,5 | 1616,0 | 90,8 | 640,0 | 115,4 |
| 1 045,0 | 81,7 | 3232,0 | 92,0 | 1 280,0 | 119,0 |
| 2 091,0 | 84,0 | 6464,0 | 91,6 | 2 560,0 | 122,0 |
| 4 182,0 | 86,1 | — | — | 5 120,0 | 122,4 |
| 8 364,0 | 88,7 | — | — | 10 240,0 | 122,6 |
| 16 728,0 | 91,2 | — | — | — | — |

Следующая таблица ⟨(табл. 4)⟩ дает это сопоставление с добавлением соответствующих значений, полученных Аррениусом из ⟨понижения⟩ точки замерзания и Кольраушем из электропроводности. В эту таблицу нельзя было поместить хлорид меди, так как его ядовитость для растительных клеток сделала неудачным определение изотонических коэффициентов.

Теперь сопоставим подобным образом данные Аррениуса по понижению точки замерзания с нашими результатами ⟨(табл. 5)⟩.

В заключение следует заметить, что прежде всего между двумя сериями опытов по измерению электропроводности обнаруживается лишь минимальная разница, которая в наихудшем случае (LiCl) не достигает 3%; с другой стороны, между осмотическим давлением и понижением точки замерзания наблюдается почти столь же полное соответствие и наибольшая

<Таблица 4>

| Вещество | Концентрация в эквивалентах | <Данные> де Вриеса | <Данные> Аррениуса | <Данные> Кольрауша | <Данные> Вант-Гоффа и Райхера |
|---|---|---|---|---|---|
| KCl | 0,14 | 181 | — | 185 | 186 |
| $NH_4Cl$ | 0,148 | 182 | — | 184 | 189 |
| $CaN_2O_6$ | 0,18 | 248 | 247 | — | 246 |
| $FeCy_6K_4$ | 0,356 | 309 | — | — | 307 |
| $MgSO_4$ | 0,38 | 125 | 120 | 135 | 135 |
| LiCl | 0,13 | 192 | 194 | 179 | 184 |
| $SrCl_2$ | 0,18 | 269 | 252 | — | 251 |
| $MgCl_2$ | 0,19 | 279 | 268 | — | 248 |
| $CaCl_2$ | 0,184 | 278 | 267 | — | 242 |

<Таблица 5>

| Вещество | Концентрация в эквивалентах | <Данные> Аррениуса | <Данные> Кольрауша | <Данные> Вант-Гоффа и Райхера |
|---|---|---|---|---|
| $CaN_2O_6$ | 0,128 | 250 | — | 250 |
| | 0,215 | 245 | — | 240 |
| | 0,358 | 242 | — | 231 |
| $MgSO_4$ | 0,128 | 137 | 144 | 144 |
| | 0,318 | 122 | 138 | 136 |
| | 0,796 | 107 | 128 | 129 |
| LiCl | 0,099 | 194 | 180 | 185 |
| | 0,165 | 194 | 178 | 182 |
| $SrCl_2$ | 0,086 | 284 | — | 262 |
| | 0,214 | 259 | — | 248 |
| $MgCl_2$ | 0,106 | 271 | — | 257 |
| | 0,266 | 266 | — | 242 |
| $CaCl_2$ | 0,095 | 274 | — | 251 |
| | 0,238 | 262 | — | 234 |
| $CuCl_2$ | 0,075 | 271 | — | 257 |
| | 0,188 | 256 | — | 241 |

разница составляет здесь лишь 4% ($MgSO_4$). Таким образом, с обеих сторон имеется достаточная надежность измерений.

Если теперь сравнить числовые значения осмотического давления и электропроводности, то у хлористого калия, хлористого аммония, нитрата кальция и ферроцианида калия не может быть не признано полное совпадение. Однако несколько иначе ведет себя сульфат магния, с одной стороны, и остальные хлориды — с другой; для первого, вопреки ожиданию,

наблюдаются небольшие изотонические коэффициенты и незначительное понижение точки замерзания; последние, наоборот, дают неожиданно большие значения. Поэтому сульфат магния и хлорид кальция были проверены еще раз, при этом для опытов была взята дистиллированная вода еще более чистая, чем в предыдущих опытах; один раз мы работали с платинированными, в другой раз — с неплатинированными электродами, однако никаких существенных изменений не наблюдалось. При теперь уже столь разносторонне проверенных представлениях электролитической теории в общем и целом здесь речь идет, очевидно, о не учтенном ⟨ранее⟩ побочном явлении. Возможно, что у сульфата магния даже в сравнительно разбавленных растворах еще есть двойные молекулы, как это имеет место и у других сульфатов, а в случае хлорида кальция следует рассматривать не только распад на три иона, но и образование $CaCl_2$, как это уже было доказано с достаточной надежностью для двухосновных кислот.

---

# 11

# ТОЧКА ПЕРЕХОДА ПРИ ДВОЙНОМ РАЗЛОЖЕНИИ[1]

Если растворять совместно соли, способные к двойному разложению, например хлорид калия и нитрат аммония, то, как известно, устанавливается равновесие между частично оставшимися неизменными солями, с одной стороны, и с вновь образованным аммиаком и селитрой — с другой. В твердом состоянии, наоборот, эти соли ведут себя совсем иначе; вышеуказанный раствор, согласно Рюдорфу [1*], при медленном упаривании полностью превращается в аммиак и селитру, и можно очень легко показать, что в нерастворенном состоянии только одна из этих двух соляных систем будет отвечать равновесию. Для этого достаточно проследить за процессом, который происходит при упаривании подобного раствора, при этом будет недоставать одной из четырех возможных солей; так как уже вскоре три соли выпадают в осадок, то концентрация четвертой по закону химического равновесия (Закон Гульдберга—Вааге для разбавленных растворов) становится постоянной, т. е. не увеличивается при дальнейшем упаривании, и потому выпадение этой четвертой соли почти до полного высушивания исключается.

Это положение одновременно показывает, что для подобных пар солей в твердом состоянии возможны такие температуры, при которых состав смеси будет меняться скачкообразно, причем таким образом, что пара солей $A$, $B$ останется стабильной до определенного температурного предела, а выше этого предела она полностью превратится в пару солей $C$ и $D$. Вышеуказанный раствор может с помощью соответствующих количеств

---

[1*] Poggendorf's Ann., 1847, Bd. 148, S. 559.

солей быть так составлен, что сначала выпадают в осадок две соли, принадлежащие к различным системам, например $A$ и $C$; если же при выпаривании в качестве третьего компонента добавляют соль $B$, то, согласно изложенному выше, выпадает в осадок соль $D$. Поскольку растворимость солей $B$ и $D$ постепенно изменяется с температурой, то можно наблюдать, что изменение температуры вызывает выпадение в осадок соли $D$ вместо соли $B$, а также, что существует предел, где могут образоваться обе соли $B$ и $D$; только при этой температуре обе пары солей являются стабильными относительно друг друга; ниже и выше этой температуры стабильность сохраняет лишь одна или другая пара. Эта температура носит название точки перехода. Она соответствует температуре, которая наблюдается в других случаях в конденсированных системах при их переходе от простого плавления и застывания до расщепления и образования двойных солей.

В действительности существование подобного рода температурного предела у соляных смесей наблюдалось лишь в единственном случае [2*]. Оказалось, что поваренная соль и сульфат магния при нагревании до 31° превращаются в хлористый магний и астраханит, согласно уравнению



$$2SO_4Mg \cdot 7H_2O + 2NaCl = (SO_4)_2MgNa_2 \cdot 4H_2O + MgCl_2 \cdot 6H_2O + 4H_2O,$$

тогда как ниже 31° это превращение происходит в обратном направлении [2].

Целью настоящего исследования было изучение подобных случаев превращения при двойном разложении, причем мы пользовались зависимостью между растворимостью соответствующих солей и их точкой перехода.

Зависимость между точкой перехода и растворимостью может рассматриваться настолько установленной, что точка перехода отвечает точке пересечения обеих систем на кривой растворимости. Это обстоятельно показано, например, для точки перехода при образовании астраханита из сульфатов магния и натрия [3*], а также для пары солей $A$, $B$ и $C$, $D$; при температурах ниже точки перехода (где предполагается, что соли $A$ и $B$ стабильны) образуется насыщенный раствор солей $A$, $B$, $C$ и солей $A$, $B$, $D$; выше этой температуры образуется также насыщенный раствор солей $C$, $D$, $A$ и $C$, $D$, $B$, тогда как при точке перехода эти 4 раствора являются идентичными. Таким путем можно определять растворимость смешанных солей для нахождения точки перехода. Имеющиеся до сих пор данные не удовлетворяют этой цели.

Иначе обстоит дело с зависимостью между точкой перехода и растворимостью одинарных солей, которые на основе новых воззрений образуются в растворах электролитов. Возьмем для примера наиболее простой случай. Две соли состоят из двух ионов — хлориды и бромиды двух металлов $M$ и $m$, спрашивается, при какой температуре эти 4 соли $M$Cl, $m$Cl, $M$Br, $m$Br будут находиться в равновесии между собой и насыщенным раство-

---

[2*] Ztschr. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 176.

[3*] *Van Deventer Ch.*— Ztschr. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 179; *Rooseboom B.*— Rec. trav. chim., 1887, t. 6, p. 362; Ztschr. phys. Chem., 1888, Bd. 2, S. 518.

ром. Если эти соли мало растворимы, то раствор будет достаточно разбавленным и, согласно новым воззрениям, почти вся соль будет находиться в виде ионов. Но применение закона равновесия к такому раствору требует, что многократно наблюдалось и на практике [4*], чтобы при равновесии соли с превосходящим водным раствором произведение концентрации обоих ионов должно быть независимой константой от температуры. Такое предположение приводит к возникновению зависимости, которая доказывается сравнением вышеупомянутого раствора (находится в равновесии с 4 солями) с насыщенным раствором одинарных солей. Если мы обозначим концентрацию ионов в первом случае через $C_{Cl}$ и т. д. и при этом заметим, что во втором случае это значение отвечает концентрации самой соли, которая может быть обозначена через $C_{M\,Cl}$ и т. д., то получаем следующие равенства:

$$C_M C_{Cl} = C_{MCl}^2, \qquad C_m C_{Br} = C_{mBr}^2,$$
$$C_M C_{Br} = C_{MBr}^2, \qquad C_m C_{Cl} = C_{mCl}^2,$$

где в результате получается

$$C_{MCl} C_{mBr} = C_{MBr} C_{mCl},$$

эта зависимость, выраженная словами, гласит: в точке перехода произведения взаимной растворимости одинаковы. Кроме того, следует, что ниже и выше точки перехода произведение меньшей растворимости соответствует стабильной паре солей.

Прежде чем воспользоваться этой зависимостью, следует заметить, что она наблюдается при более сложных условиях, например если соли содержат более двух ионов, причем вышеупомянутые концентрации содержат экспоненты, равные ионному числу; это в том случае, если распад на ионы является неполным. Каждую концентрацию следует умножить на коэффициент активности; наконец, необходимо заметить, что там, где имеют место более высокие концентрации, наблюдаются другие отклонения. Практическое значение упомянутой выше зависимости от этого мало страдает, так как оно всегда дает нам ценные указания о существовании и примерном состоянии точки перехода. Причем в этом случае опыт дает нам возможность легко установить фактическое состояние и положение этой температуры.

Воспользовавшись упомянутой выше зависимостью, мы провели изучение взаимного поведения глауберовой соли и хлористого калия. Данные растворимости для 4 солей, о которых идет здесь речь, приведены в таблице (соль взята на 100 частей воды).

Определенное из этого произведение концентрации (в грамм-эквивалентах на литр воды) показывает возможность появления точки перехода где-то недалеко от 10°, причем таким образом, что ниже этой температуры

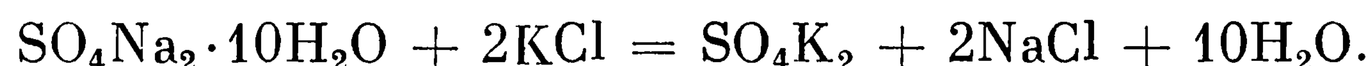
[4*] *Ostwald W.*— Ztschr. phys. Chem., 1888, Bd. 22, S. 56; *Reicher L.*— Ibid., S. 777; *Arrhenius S.*— Ibid., S. 296.

| Температура, °C | $SO_4Na_2$ | $ClK$ | $c_{ClK} \cdot c_{SO_4Na_2}$ | $SO_4K_2$ | $ClNa$ | $c_{SO_4K_2} \cdot c_{ClNa}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 5 | $29^1/_2$ | 2,8 | 8 | $35^1/_2$ | 5,6 |
| 10 | 10 | 32 | 6 | $9^1/_2$ | 36 | 6,7 |
| 20 | 20 | $34^1/_2$ | 13 | 11 | $36^1/_2$ | 7,9 |

глауберова соль и хлористый калий находятся в стабильном состоянии точно так же, как сульфат калия и поваренная соль стабильны при температуре выше точки перехода. Действительно, Шифф [5*] наблюдал, что при растирании смеси глауберовой соли и хлористого калия происходит ее разжижение, что заставляет предполагать двойное разложение с выделением воды. Тот факт, что действительно имеет место двойное разложение, которое происходит при температуре ниже 2,5°, но в обратном направлении, подтвердили последующие опыты.

Сначала наблюдалось, что из растворов упомянутой выше пары солей на морозе (ниже 0°) смесь глауберовой соли и хлористого калия выпадала в осадок; к этому следует добавить, что в зависимости от состава раствора могут образоваться поваренная соль или сернокислый калий; однако оба они вместе не образуются при этой температуре. При комнатной температуре (выше 10°) положение меняется; никогда не наблюдается глауберова соль рядом с хлористым калием, а образуется в паре сульфат калия и поваренная соль, причем в качестве третьего компонента выступает либо хлористый калий, либо глауберова соль.

Точное определение точки перехода проводилось снова с дилатометром; при этом происходит превращение, соответствующее приводимому уравнению



$$SO_4Na_2 \cdot 10H_2O + 2KCl = SO_4K_2 + 2NaCl + 10H_2O.$$

В этом случае также наблюдается довольно значительное сжатие, как это наглядно видно из нижеследующей таблицы (в миллиметрах данной шкалы):

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1° | 240 | 5° | 225 |
| 3° | 245 | 9° | 237 |

Эта точка перехода определяется гораздо удобнее, точнее и быстрее, причем смесь глауберовой соли и хлористого калия сначала плавится при комнатной температуре в реакционной трубке, снабженной термометром, затем охлаждается на воздушной бане (в стеклянном сосуде, наполненном снегом и льдом) до температуры ниже $3^1/_2$° и затем тщательно перемешивается до наступления превращения. Это превращение проявляется за счет поглощения тепла; ⟨показания⟩ термометра в течение нескольких

[5*] Ann. Chem. und Pharm., 1860, Bd. 114, S. 68.

минут ⟨находятся⟩ буквально на максимальной отметке, пока вся смесь не затвердеет. Максимальная отметка соответствует 3,7°.

Остается еще выяснить следующий вопрос, является ли наступающее при 3,7° разжижение смеси результатом потери воды глауберовой солью без двойного разложения. Хорошо известно, что точка плавления этой соли, при которой она теряет 9 иэ своих 10 молекул воды, понижается в присутствии других солей [6*] (например, сульфата магния при 7°, хлористого натрия при 11°), и вполне возможно, что в данном случае также действует и хлористый калий. Хотя описанные выше опыты кристаллизации показали, что двойное разложение также наступает и при нагревании, однако кристаллизация не обусловливает наблюдаемого выше при 3,7° явления. Это доказательство вполне удовлетворительно подтверждается двумя следующими опытами.

Вначале наступает, как уже указывалось ранее [7*], плавление соли, связанное с потерей воды, для смесей глауберовой соли при такой температуре, где максимальное давление насыщенного пара глауберовой соли равно такому же давлению для насыщенного раствора смеси. С помощью дифференциального тензиметра [8*] было показано, что при 3,5° максимальное давление насыщенного пара глауберовой соли значительно ниже, чем давление увлажненной смеси глауберовой соли с хлористым калием, причем равенство давлений наступает лишь выше 20°.

Во-вторых, в этом опыте с погруженным термометром в реакционной трубке оказалось, что добавка поваренной соли полностью удерживает точку перехода при 3,7°, тогда как простое удаление воды с помощью хлористого калия, однако без выделения поваренной соли, играет здесь определенную роль. По-видимому, добавка поваренной соли должна была бы понизить температуру, о которой здесь идет речь.

Необходимо еще заметить, что выпадающие при упомянутом выше разложении кристаллы сульфата калия даже по внешнему виду (и особенно при их нагревании) обнаруживают различную форму; в последнем случае они были белые, как фарфор, тогда как кристаллы сульфата калия были только раздробленными и частично тусклыми. Это навело нас на мысль провести анализ соответствующей соли, при котором мы не обнаружили воды, но показали присутствие натрия. Для анализа было взято 0,6375 г соли; после добавки 10 мл 0,968-нормального раствора нитрата свинца на 100 частей смеси ее фильтровали; часть фильтрата осаждалась сероводородом. После повторного фильтрования 25 мл полученной таким образом жидкости титровались. Правда, перед этим проводилось ее мгновенное кипячение для удаления сероводорода. При этом на титрование было израсходовано 4,1 мл 0,24-нормального раствора гидрата бария. Это количество соответствует 7,65 мл нормального раствора вещества формулы $(SO_4)_2K_3Na$ (пересчитано 7,8 мл), тогда как сульфата натрия и сульфата калия потребовалось бы для титрования соответственно 7,3 и 8,98 мл.

---

[6*] Ztschr. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 182.
[7*] Ibid., S. 184.
[8*] Ibid., S. 184.

Таким образом, здесь речь идет об образовании двойной соли сульфатов калия и натрия, что было уже описано А. фон Пенни [9*] и играет известную роль в развитии Стассфуртской калийной промышленности [3].

В заключение следует добавить, что с хлористым аммонием глауберова соль выше и ниже 10,8° претерпевает двойное разложение в соответствующем направлении. При этом речь идет об образовании хлористого натрия и двойного сульфата $NaNH_4SO_4 \cdot 2H_2O$.

---

# 12

# О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СРОДСТВОМ В АБСОЛЮТНОМ ИЗМЕРЕНИИ И ВЕЛИЧИНАМИ СРОДСТВА ПО ОСТВАЛЬДУ[1]

Поскольку исследованиями Оствальда [1*] получен обширный материал для нахождения условий равновесия при разложении органических кислот на соответствующие ионы, я хотел бы подчеркнуть зависимость, которая существует между этим состоянием равновесия и сродством соответствующих ионов [2].

Полученные этим автором числа, названные величинами сродства, как известно, являются постоянными величинами для любой кислоты:

$$k = m^2/(1 - m)\,v,$$

где $m$ — распавшаяся на ионы часть кислоты и $v$ — объем (в литрах), в котором содержится 1 грамм-молекула. Так, например, для уксусной кислоты для объема $v = 1000$, т. е. в миллинормальном растворе, $m = 0,125$, таким образом, на ионы распадается 12,5%; следовательно, будет

$$k = 0{,}125^2/[(1 - 0{,}125)\cdot 1000] = 0{,}000018.$$

Если теперь в качестве меры сродства понимать работу, которую может осуществить реакция, то данные Оствальда позволяют определить сродство, обусловливающее соединение ионов в кислоту. Легко видно, что эта работа зависит как от концентрации ионов, из которых образуется кислота, так и от концентрации кислоты после образования; следующий расчет в обоих случаях основывается на нормальной концентрации, при этом сродство получает следующее простое выражение: $A = 2T \lg (1/k)$, где $T$ — абсолютная температура, при которой была определена величина сродства, $k$ является выраженной в калориях работой, которую смогло бы совершить образование одной килограмм-молекулы кислоты из ее ионов; если речь идет о нормальном растворе, то упомянутое выше количество,

---

[9*] *Graham T., Otto F. J.* Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie. 5. umgearb. Aufl. Braunschweig: Vieweg, 1878, S. 332.

[1*] Ztschr. phys. Chem., 1889, Bd. 3, S. 418.

| Кислота | 100$k$ | $A$ |
|---|---|---|
| Муравьиная | 0,214 | 2520 |
| Уксусная | 0,0018 | 3260 |
| Пропионовая | 0,00134 | 3340 |
| α-Оксипропионовая | 0,0138 | 2650 |
| β-Оксипропионовая | 0,00311 | 3090 |
| Глицериновая | 0,0228 | 2500 |
| Бензойная | 0,006 | 2900 |
| Оксибензойная, ОН-группа у 2-го атома углерода в кольце | 0,102 | 2050 |
| Оксибензойная, ОН-группа у 3-го атома углерода в кольце | 0,0087 | 2790 |
| Оксибензойная, ОН-группа у 4-го атома углерода в кольце | 0,00286 | 3120 |
| Диоксибензойная, ОН-группы у 2-го и 3-го атомов углерода в кольце | 0,114 | 2020 |
| Диоксибензойная, ОН-группы у 2-го и 4-го атомов углерода в кольце | 0,0515 | 2250 |
| Диоксибензойная, ОН-группы у 2-го и 5-го атомов углерода в кольце | 0,108 | 2040 |
| Диоксибензойная, ОН-группы у 2-го и 6-го атомов углерода в кольце | 5 | 898 |
| Диоксибензойная, ОН-группы у 3-го и 4-го атомов углерода в кольце | 0,0033 | 3070 |
| Диоксибензойная, ОН-группы у 3-го и 5-го атомов углерода в кольце | 0,0091 | 2770 |
| Триоксибензойная, ОН-группы у 3-, 4- и 5-го атомов углерода в кольце | 0,004 | 3000 |
| Триоксибензойная, ОН-группы у 2-, 3- и 4-го атомов углерода в кольце | 0,55 | 1550 |
| Триоксибензойная, ОН-группы у 2-, 4- и 6-го атомов углерода в кольце | 2,1 | 1150 |
| Трихлоруксусная | 121 | 60 |
| Пиколиновая | 0,0003 | 3790 |

следовательно, до и после превращения выражено в кубических литрах.

Доказательство этой зависимости, которая в другом месте [2*] подробно описана [3], может быть кратко выражено при температуре $T$, если осуществляется обратимый круговой процесс в четырех следующих фазах:

1. Из двух ⟨видов⟩ ионов в нормальном растворе образуется килограмм-молекула кислоты, совершая при этом работу $A$, о которой уже упоминалось.

2. Концентрация (=1) образующейся кислоты доводится до $(1 - m)/v$; при этом совершается работа $2T \ln [v/(1 - m)]$.

[2*] Kgl. sven. vetenskapsakad. handl., 1886, Bd. 21, s. 50.

3. Разбавленная кислота так превращается в ионы, точнее, таким образом, что концентрация их, равная $m/v$, находится в равновесии с упомянутой выше концентрацией кислоты. Это происходит без совершения работы.

4. Концентрация $m/v$ обоих ионов относится к единице, что происходит при совершении работы $2 \cdot 2T \ln (m/v)$.

Поскольку все рабочие процессы в этом обратимом цикле, приведенном при постоянной температуре, должны равняться нулю, получают выражение

$$A + 2T \ln \frac{v}{1 - m} + 4T \ln \frac{m}{v} = 0,$$

из которого с учетом ⟨того⟩, что $k = m^q/(1 - m) v$, получается отмеченное уравнение

$$A = 2T \ln (1/k).$$

Наконец, приводятся результаты вычисления для некоторых важнейших веществ ⟨(см. таблицу)⟩.

Открытые Оствальдом зависимости между величиной сродства и конституцией, которые обнаружились при разделении только что названных констант, вновь отражаются в различных величинах сродства, так, например, разница значений констант ⟨сродства⟩ глицериновой и пропионовой кислот почти равна сумме разности между константами ⟨сродства⟩ оксипроизводных пропионовых кислот.

Что же касается отрицательного значения для трихлоруксусной кислоты, то следует заметить, что вычисленные величины сродства получаются равными нулю для тех кислот, которые в двухнормальном растворе распадаются лишь наполовину; там также между кислотой и ионами при нормальной концентрации устанавливается равновесие, и работа, о которой идет речь, следовательно, будет равна нулю. Отрицательные величины для работы при этом относятся к таким кислотам, которые в двухнормальном растворе распадаются больше чем наполовину, и, следовательно, при нормальной концентрации сродство обусловливает распад кислоты на ионы, а не ее образование ⟨из ионов⟩.

---

# 13

# О СУЩНОСТИ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ[1]

## ОТВЕТ г. ЛОТАРУ МЕЙЕРУ

В ответ на замечания моего высокоуважаемого оппонента я считаю в первую очередь необходимым отметить, что если осмотическое давление, в соответствии с выдвинутыми мной соображениями, неправильно рассматривается как следствие ударов молекул растворенного вещества, то, мне кажется, выбор другого названия не является подходящим. Касаясь этой интерпретации, к чему я вполне готов, следует заметить, что давление,

о котором идет речь в моем толковании, вполне отвечает осмотическому давлению и также вполне совпадает с определением, данным г. Мейером. По его мнению, речь идет об экспериментально определяемых величинах, которые, не вдаваясь в их сущность, можно выразить термодинамическими характеристиками. Я это также сделал, не вдаваясь в природу этих величин и даже не имея точных о них представлений (Études de dynamique chimique, 1884, p. 189; Kongl. svenska akad., 1885, p. 42).

Следует заметить, что если с моей стороны допущена ошибка, то ее, видимо, нужно искать при более глубоком исследовании предмета, а не при выборе вышеупомянутого названия. Осмотическое давление разбавленных растворов вначале показалось случайно равным газовому давлению, а затем ⟨это подтвердилось во⟩ все более возрастающем количестве примеров; этот же вывод следует и из прямых определений Пфеффера, из работ Рауля по изучению понижения точки замерзания и определения упругости пара. Это же можно было вывести теоретически из закона Генри, причем все противоречия отпали после открытия Аррениусом электролитической диссоциации. Практически после этого можно было считать осмотическое давление какого-либо вещества в разбавленном растворе равным его давлению в газообразном состоянии: давление кислорода соответствует осмотическому давлению в растворе. Таким образом, совсем близким казалось предположение, что оба давления обусловливаются ударами молекул одного и того же вещества в различных состояниях, особенно если учесть, что в обоих случаях давление имеет аналогичное происхождение; оно препятствует веществу в виде газа или раствора распространяться в пространстве: в одном случае в пустом пространстве, в другом — в растворителе. Таким образом, в обоих случаях это давление можно было бы назвать диффузионным. Однако в данном случае, с чем я полностью согласен, такое предположение является абсолютно недоказанным; это обстоятельство и в моей работе об аналогии между растворами и газами (Zeitschrift für physikalische Chemie, 1887, Bd. 1, S. 481) отмечено как недоказанное или требующее доказательства и скорее как средство, с помощью которого может быть достигнуто понимание в проводимой мной аналогии между растворами и газами. Кроме того, мне кажется, и в этом снова расходятся наши взгляды, что такое предположение является не совсем несправедливым: равенство осмотического и газового давлений должно иметь место, поскольку молекулярное понижение точки замерзания составляет $0{,}02\ T^2/W$. До сих пор это было доказано для 17 растворителей [1*] и бесконечного числа растворенных в них веществ, и лишь совсем недавно [2*] появилась кинетическая теория для смесей двух веществ, из которой следует, что к разбавленным растворам вполне приложимы законы осмотического давления. Если в данной ситуации сравнить газы и рас-

---

[1*] Вода, уксусная кислота, муравьиная кислота, бензол, нитробензол, бромэтилен (*Вант-Гофф Я. Г.* Ztschr. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 497). Фенол, нафталин, пальмитиновая кислота, капроновая кислота, стеариновая кислота, лауриновая кислота, *n*-толуидин, дифенил, тимол, уретан, азобензол (см. Эйкман И.— Ibid., 1888, Bd. 2, S. 964; 1889, Bd. 3, S. 113; 208; 1890, Bd. 4, S. 518).

[2*] *Van der Waals J.*— Arch. neérl., 1891, t. 24, p. 1.

творы, выяснить, действительно ли у последних осмотическое давление обусловлено ударами молекул растворенного вещества, как я предполагал, или же оно зависит от растворителя, как считает Мейер, то тогда речь может идти лишь о том, что в газах наблюдается явление, сравнимое ⟨по характеру с⟩ появлением осмотического давления. Простой опыт, проведенный г. Мейером с керамической ячейкой, заполненной воздухом и внесенной в атмосферу водорода, недостаточен для решения вопроса; его необходимо изменить таким образом, чтобы стенка ячейки стала хорошо проницаемой для воздуха, но непроницаемой для водорода, и упростить так, чтобы вместо воздуха выбрать только одно вещество, например азот. Если мы внесем такую ячейку, на стенку которой азот осуществляет давление $p$, в атмосферу водорода, то водород будет входить ⟨в ячейку⟩ до тех пор, пока его давления внутри и снаружи ячейки сравняются. В таком случае $p$ можно рассматривать как избыточное и это значение, хотя оно обусловлено проникновением водорода, можно с полным правом приписать азоту, так как окончательно установившееся с обеих сторон давление водорода одинаково. Но ни в коем случае нельзя придерживаться неверного представления о существе вопроса, что водород, проходящий через ячейку, не производит никакого избыточного давления на стенку ячейки и при этом осмотическое давление полностью создается за счет азота, который не проходит через перегородку [2].

Из результатов этого опыта с газами, который позволяет понять природу возникающего избыточного давления, ведет прямой путь к пониманию осмотических явлений, достаточно лишь сделать атмосферу водорода более плотной, тогда как концентрация азота останется той же. Вначале при этом будут приложимы простейшие газовые законы, избыточное давление остается одинаковым и возникает, очевидно, за счет азота, как это уже отмечалось выше. Затем концентрация водорода становится такой, что явления могут быть объяснимы лишь за счет отнесения их к молекулярному объему и взаимному притяжению молекул, а потом вступает в действие и теория [3*] о постоянстве избыточного давления. Наконец, водород приобретает плотность жидкости, и образуется раствор азота в водороде, причем через перегородку может проходить только водород. Таким образом, в данном случае избыточное давление представляет собой осмотическое давление, однако оно все еще столь же велико, как показывают теперь теория и факты, как вначале, когда оно часто зависело от азота. Мы показали, что и теперь давление возникает за счет растворенного азота, поскольку едва ли можно допустить, чтобы водород здесь принял на себя эту роль, как полагает г. Мейер. Ведь еще азот, который находится вокруг и тесно соприкасается с водородом, будет стремиться к распространению; перегородка все еще препятствует ему в этом, так и возникает ⟨изменившееся⟩ давление.

Хотя я и не могу примирить расходящиеся с г. Мейером наши различные взгляды по этому вопросу, однако считаю своим долгом заметить, что даже и при этом, другом толковании его мнение, что законы осмотического

[3*] Arch. neérl., 1856, t. 24, p. 1.

давления могут определять лишь такое давление, обусловленное частичной проницаемостью, не объясняет, однако, причины этой частичной проницаемости. Но будет ли велика опасность такой путаницы, которая может возникнуть там, где речь пойдет о давлении, вследствие выбора слова «осмотическое»? Во всех случаях мы оба довольно отчетливо предупредили об этом физиологов.

---

## 14

## О ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ И ОПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ТВЕРДЫХ ТЕЛ[1]

Описываемые ниже исследования обязаны своим существованием отклонениям, которые были обнаружены при криоскопическом определении молекулярного веса. Хотя до сих пор было установлено без исключения теперь уже для 18 растворителей [1*], что депрессия [2] находится в согласии с формулой

$$0{,}02\ T^2/W,$$

и тем самым была доказана применимость расширенного закона Авогадро для этих 18 растворителей; однако не для всех растворенных в них веществ было достигнуто ожидаемое полное соответствие этих величин.

Помимо поведения растворов при недостаточном разбавлении, где не выполняются закономерности, положенные в основу вывода этой формулы, отклонения, проявляющиеся в воде (как растворителе) и выражающиеся в ненормально высоком осмотическом давлении, как известно, нашли свое объяснение в теории электролитической диссоциации — теории, которая с того времени стала почти доказанной. Однако остаются еще иные аномалии, обнаруженные у других растворителей, которые всегда проявлялись в противоположном направлении, в неожиданно малом осмотическом давлении соответственно понижению ⟨точки замерзания⟩. Некоторые из них, как, например, у оксимов и кислот [2*], очевидно, указывают на двойную величину молекул растворенного вещества, но, кроме этого, имеется необъясненный факт [3*], что с увеличением разбавления полученные конечные величины молекулярной депрессии иногда значительно отстают от теоретически вычисленных.

При этом положении вещей исследователи были склонны предполагать ошибки в теоретическом обосновании закона осмотического давления, если бы нельзя было с нескольких сторон и самыми разными способами

---

[1*] К 17 веществам, приведенным в этом журнале (Ztschr. phys. Chem., 1890, Bd. 5, S. 175), недавно был добавлен еще ангидрид азотной кислоты (Ibid., S. 221).

[2*] *Beckmann E.*— Ztschr. phys. Chem., 1888, Bd. 2, S. 721.

[3*] *Eykman J.*— Ibid., 1889, Bd. 4, S. 510; *Paterno E.*— Gazz. chim. ital., 1889, an. 19, p. 673.

получить те же самые результаты [4*]. Таким образом, едва ли остается что-то другое, как предполагать, что при криоскопических определениях не всегда исследовалось теоретически требуемое явление. Действительно, тогда, мне кажется, и соответствующие наблюдения указывают на то, в некоторых случаях даже несомненно, что замерзание растворов нередко приводит к выделению твердого раствора вместо чистого растворителя.

Поэтому в настоящей статье сопоставлен теперь уже имеющийся экспериментальный материал, относящийся к твердым растворам, чтобы поддержать вышеуказанное мнение об ожидаемой здесь и частично уже проверенной закономерности, а также доказать возможность частичного определения молекулярного веса твердых тел. Тем самым дано естественное развитие теории растворов, которое недавно значительно обогатилось особенно установленной в опытах Спринга [5*] сопоставимостью твердого и жидкого состояния.

## I. СУЩЕСТВОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ. НАБЛЮДЕННЫЕ СЛУЧАИ

Если твердый раствор рассматривать как твердый гомогенный комплекс из нескольких тел, соотношение которых может изменяться при сохранении гомогенности, то, следовательно, выбирается описание, соответствующее жидким растворам этих тел, и тогда легко привести случаи, которые безусловно подходят к этой категории.

Хотя всегда взаимная растворимость у твердых тел меньше, чем у жидких, что вряд ли могло бы быть иначе, если наряду с полной смешиваемостью у газов для жидкостей уже нередко имеет место нерастворимость; однако и для твердых тел известны многочисленные случаи взаимной растворимости.

В первую очередь это «изоморфные смеси», где резче всего проявляется поведение, о котором идет здесь речь. Соответственно тому, как обнаруживается у жидкостей, смешиваемость в самых различных соотношениях имеет место у твердых тел, так, например, у квасцов. Наблюдаются в твердом состоянии наряду с этим также случаи, которые, например, сравнимы со взаимным смешиванием воды и эфира, как у сульфата бериллия и селената бериллия; соотношения смешиваемости между двумя пределами (S : Se = 7,33 и 4) здесь исключаются, возможны лишь другие пропорции, и в равновесии друг с другом могут находиться тетрагональная смесь ⟨кристаллов⟩ (S : Se = 7,33) и ромбическая (S : Se = 4) [6*].

Вышеупомянутая категория твердых растворов может быть значитель-

[4*] *Planck M.*— Ztschr. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 577; *Duhem P.*— J. Phys.; *Van der Vaals J.*— Ztschr. phys. Chem., 1890, Bd. 5, S. 133.

[5*] *Spring W.* U. a. Bull. Acad. Belg., 1883, N. 11. Sur l'elasticité parfaite des corps solides chimiquement definis; analogie nouvelle entre les solides, les liquides et les gaz.

[6*] *Topse H.* Wien. Acad. Sitz. Ber., 1872, Bd. 66.

но расширена благодаря исследованиям Лемана [7*] за пределы более узкой изоморфии, и под названием «смешанные кристаллы» описываются такие твердые тела, которые, хотя и гомогенные, все-таки состоят из совершенно различно кристаллизующихся составных частей. Последние также на основании их химического состава не дают нам возможности предполагать изоморфию. Приведем некоторые относящиеся к этому факты, которые характеризуют границу здесь существующей возможности смешивания твердых тел, так как различие мнений по этому вопросу [8*] крайне велико: от строгого убеждения, что изоморфия является условием смешивания твердых тел, до признания способности смешивания почти такой же, как у газов.

Хлористый аммоний образует смешанные кристаллы с хлоридами железа, марганца, никеля, кобальта и хлоридом кобальта Розе ($CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$). Хлорид железа хорошо смешивается с хлоридами аммония, цезия, талия, лития и аммонийхлоридом меди; в первом случае образуются при достаточном содержании хлорида железа также и кристаллы двойной соли, которые, однако, резко отличаются от смешанных кристаллов. Смешиваемость тетраметил- и тетраэтиламмонийиодидов с хризоидинхлоргидратом [$C_6H_5NNC_6H_3(NH_2)_2 \cdot HCl$] тоже нельзя было предположить сразу так же, как нельзя было заключить из формы кристаллов и из химического строения, что хорошо могут смешиваться такие вещества, как, например, сложные эфиры хинондигидропарадикарбоновой, сукцинилянтарной, диоксихинондикарбоновой и тетраоксибензолпарадикарбоновой кислот.

К этим смешанным кристаллам, где уже проявляются вместе и совершенно различная твердость и гомогенность, примыкает третья группа твердых растворов, где едва ли может идти речь о совместной кристаллизации, также без изоморфии. В данном случае говорится о большом количестве окрашенных кристаллизующихся минералов, в которых основная масса бесцветна, как, например, у ⟨разных видов⟩ кварца и т. д., и для которых оптическое исследование доказывает их полную гомогенность. Многочисленные подобные примеры могут быть приведены [9*].

Наконец, я упомяну аморфные твердые растворы, как стекла и соответствующие гиалиновые минералы, которые как раз из-за своего аморфного состояния стоят ближе всего к жидким растворам. Сюда же непосредственно относятся и простые случаи, как, например, раствор водорода в палладии и в некоторых других металлах [10*], о которых также подробно пойдет речь ниже.

---

[7*] *Lehmann O.* Molekularphysik. Leipzig, 1888, Bd. 1, S. 427, 658, 755; 1889, Bd. 2, S. 477; Ztschr. Krystallogr., 1883/1884, Bd. 8, S. 438; 1885, Bd. 10, S. 324; 1887, Bd. 12, S. 391; Ann. Phys. und Chem., 1885, Bd. 24, S. 4; Ber. Dtsch. chem. Ges., 1884, Jg. 17, S. 1733.

[8*] *Marignac J.*— Ber. Dtsch. chem. Ges., 1884, Jg. 17, S. 2831; *Kopp H.*— Ber. Dtsch. chem. Ges., 1884, Jg. 17, S. 1733, 2885; *Brügelmann G.*— Ber. Dtsch. chem. Ges., 1882, Jg. 15, S. 1833; Chem. Centralblat, 1882, 1883; Über die Krystallisation, 1884.

[9*] *Lehmann O.*— Ztschr. Krystallogr., 1887, Bd. 12, S. 391.

[10*] *Troost L.*, *Hautefeuille P.*— C. r. Acad. Sci., 1874, t. 78, p. 686; 1875, t. 80, p. 788.

При этом сопоставлении не может остаться без упоминания интересный опыт Спринга [11*], из которого хотя и косвенно, но довольно надежно видна взаимная растворимость твердых тел. При сжимании эквимолекулярной смеси сульфата бария и карбоната натрия он наблюдал достигающее почти 20% двойное разложение, которое для обратной системы соответственно составляло 80%. Таким образом, устанавливается равновесие обеих систем, что для твердых тел может быть объяснено лишь предположением о частичной смешиваемости, так как иначе легко доказать [12*], что должно произойти полное превращение в одном или другом смысле.

## II. ДИФФУЗИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Не только существование твердых растворов, но также и явление диффузии в твердых телах дает право к сравнению их с жидкостью. Однако и в этом отношении твердые тела занимают в какой-то мере третью ступень наряду с газами и жидкостями; так, не следует удивляться, что, если диффузия у газов, как известно, происходит довольно быстро, у жидкостей по сравнению с ними — медленно, у твердых тел — настолько медленно, что в течение долгого времени это явление совершенно не удавалось наблюдать. Все-таки теперь оно также систематически изучается.

Спринг, опыты которого дали возможность устранить много резких противоречий между твердым и жидким состояниями, провел одно наблюдение в отношении диффузии в твердых телах, о котором следует упомянуть в первую очередь. При сжимании сульфата бария и карбоната натрия, а также и обратной системы, о которой выше уже шла речь, выявлялось, что превращение после снятия давления постепенно продолжается, и в последнем случае, например, за семь дней оно увеличилось от 73 до 80%. Диффузия здесь по необходимости должна была играть известную роль, и это является справедливым для других случаев постепенно протекающего превращения в твердых нелетучих смесях.

Во вторую очередь следует отметить факт электролиза, следовательно, переноса ионов в твердых телах; это имеет особое значение в явлениях диффузии с тех пор, как Нернст [13*] доказал, что скорость движения ионов и константа диффузии связаны между собой таким образом, что одна величина может быть вычислена из другой. Уже Гельмгольц [14*] показал, что стекло ведет себя как электролит, а Варбург даже определил, что при электролизе стекла быстрее всего движется натрий [3]. Совершенно убедительным в этой связи является наблюдение Лемана [15*] над иодистым серебром; кусочек серебра был помещен в расплавленный иодид и после охлаждения пропущен ток, причем электроды находились

[11*] Bull. Soc. chim. France, 1885, t. 44, p. 166, 299.
[12*] Ztschr. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 165.
[13*] Ztschr. phys. Chem., 1888, Bd. 2, S. 613.
[14*] Faraday-lecture.— J. Chem. Soc., 1881, vol. 39, p. 277.
[15*] Wiedemann's Ann., 1889, Bd. 38, S. 396.

в иодиде с обеих сторон от ⟨кусочка⟩ серебра. Было отчетливо видно, что серебро в зависимости от направления тока движется в одну или другую сторону [4] с увеличением ⟨слоя⟩ серебра с одной стороны и его уменьшением с другой стороны ⟨на электродах⟩.

Еще ярче проявляется это на примере внедрения углерода в железо при получении цементированных видов стали, где полосы железа, нагретые в углероде, поглощают его до 5%. Кольсон [16*], посвятивший этим явлениям особое исследование, обнаружил, что железо также внедряется в порошок углерода, даже в ощутимых количествах, при 250° спустя сутки.

Также наблюдавшиеся закономерности [17*] в отношении роли времени и распределения диффузиата согласуются с закономерностями, наблюдавшимися для жидкостей. Следует добавить, что так же, как углерод, например, кальций внедряется в железо, благодаря чему железо при нагревании в извести становится хрупким.

Наконец, самые убедительные доказательства дают наблюдения, где не приходится думать о химическом действии как причине диффузии, как, например, при внедрении углерода в фарфор. Виоле [18*] наблюдал это явление в тиглях, нагревавшихся в графите, в то время как Марсден [19*] при этом наблюдал, как углерод проходил насквозь чаще и установил его присутствие аналитически. Также и в гальванопластике подобное явление играет важную роль [5] для практики [20*]. Не только во время покрытия ⟨защитный⟩ осадок проникает в основной металл, как это установил Горе (например, для платины найдено, что после удаления защитного слоя меди металл и внутри содержал медь), но и после завершения этой операции продвигается внедрение металла покрытия дальше, и слабоомедненные цинковые изделия станут поэтому постепенно белыми. То, что при этом, по существу, речь идет о проникновении ⟨одного металла в другой⟩, следует из того, что покрытие лаком не задерживает побледнения изделия и анализы доказывают постепенное увеличение содержания меди внутри цинка.

Ради точности следует еще упомянуть, что объединенное действие растворимости и диффузии облегчает движение сквозь твердые тела не только газов (как, ⟨например⟩, водорода через металлы), в случае чего можно было бы предполагать пористость, но также и твердых тел. В этой связи Кольсон [21*] обнаружил, например, что платина, окруженная со всех сторон углем, не содержащим кремния, при нагревании в тигле поглощает все-таки кремний из тигля, так кремний, следовательно, переносится углем.

---

[16*] C. r. Acad. Sci., 1881, t. 93, p. 1074.
[17*] Ibid., 1882, t. 94, p. 26.
[18*] Ibid., p. 28.
[19*] Proc. Edinburgh's Soc., 1879/1880, vol. 10, p. 712.
[20*] *Langbein G.* Vollständiges Handbuch der galvanischen Metallniederschlage, 1889, S. 123, 124.
[21*] C. r. Acad. Sci., 1881, t. 93, p. 1074.

## III. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Поскольку существование твердых растворов и проявляющаяся в них диффузия не вызывают сомнений, то и в них может идти речь об осмотическом давлении, следовательно, о противодавлении, которое в состоянии сделать эту диффузию возможной.

Пожалуй, прямое определение такого давления едва ли возможно, что при существенном различии этих значений между газами и жидкими растворами не должно удивлять. Однако вследствие этого величина соответствующего давления в твердых растворах не изменяется существенно, и можно оценить, как далеко найденные для разбавленных жидких растворов закономерности сохраняют свою справедливость и для твердого состояния. С чисто теоретической стороны едва ли можно ожидать даже сомнения в этом и упомянутые ⟨в начале статьи⟩ соображения могут быть также хорошо применены как к твердым, так и к жидким растворам. Следовательно, законы осмотического давления справедливы также и для рассмотренного здесь случая. Но и доказательства, частично опирающиеся на экспериментальную основу, которые к тому времени были получены для жидких растворов, могут и здесь сослужить ⟨определенную⟩ службу.

При хорошем соответствии результатов, наблюдавшихся Кольсоном для диффузии в жидкости и диффузии углерода в железе, и в последнем случае стала правдоподобной пропорциональность между количеством продиффундировавшего вещества и ⟨его⟩ концентрацией и, следовательно, также ⟨аналогичная⟩ пропорциональность с диффузионным, соответственно осмотическим давлением. Это соответствует уже теперь установленному без сомнений закону Бойля для жидких растворов. Если правомерно приписывать осмотическому давлению кинетическое происхождение [22*], то при достаточном разбавлении можно непосредственно сделать вывод о пропорциональности между числом столкновений, следовательно, давлением, и концентрацией.

От закона Бойля к другим законам осмотического давления теперь ведет самый простой путь через закон Генри, и, таким образом, напрашивается вопрос, растворяются ли в твердых телах газы пропорционально их давлению. Проведенные до сих пор наблюдения относятся к раствору водорода в палладии [23*]. При этом оказалось, что этот раствор, прежде всего при сохранении определенного максимального давления паров (225 мм при 100°), может существовать до тех пор, пока содержание водорода соответствует составу $Pd_2H$; дальнейшее поглощение ⟨водорода⟩ возможно лишь при постепенно увеличивающемся давлении.

[22*] Между прочим, следует заметить, что если формула $PV = RT$ справедлива для растворов при $T = 0$, то она должна быть верна и для $P = 0$; осмотическое давление, исчезающее при наступлении состояния покоя, значит, едва ли может быть обусловлено чем-то другим, как только кинетическим происхождением.

[23*] *Troost L.*, *Hautefeuille P.*— C. r. Acad. Sci, 1874, t. 78, p. 686.

⟨Таблица 1⟩

| Расплавленный палладий | | | Губчатый палладий | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $V$ | $P$ | $P\ (V-600)$ | $V$ | $P$ | $P:(V-600)$ |
| 809 | 1428 | 6,8 | 775 | 715 | 4,1 |
| 743 | 909 | 6,4 | 743 | 493 | 3,5 |
| 700 | 598 | 6,0 | 718 | 361 | 3,0 |
| 672 | 454 | 6,3 | 684 | 247 | 3,0 |
| 642 | 353 | 8,4 | | | |

Эти наблюдения могут указать на то, что прежде всего здесь возникает вышеупомянутое соединение, а затем образуется раствор водорода. Мы теперь проследим, насколько далеко в последнем случае содержание растворенного газа пропорционально его давлению ($P$), и отнимем от общего содержания ($V$) часть, соответствующую формуле $Pd_2H$ (600), чтобы проанализировать частное $P:V-600$ ⟨(табл. 1)⟩.

В самом деле, частные $P:V-600$ не так далеки от равенства, особенно если учесть некоторые факторы [24*], чтобы исключить полное сов падение, тем более что в одном ряду величины возрастают с 6,8 до 8,4, но в других рядах величины падают с 4,1 до 3,0. Все-таки желательно, чтобы этот экспериментальный результат можно было бы дополнить теоретически: Томсен [25*] именно при последовательном осуществлении принципа Гамильтона, следовательно, из чисто механических оснований, приходит к выводу, что «количество газа, растворенное в единице объема, пропорционально плотности свободного газа». В свете этого рассуждения между свойствами твердых и жидких растворов нет никакой разницы.

Если принять за основу закон Генри, то теперь можно для твердых растворов точно так же, как и для жидких [26*], доказать, что осмотическое давление при той же концентрации и температуре равно газовому давлению. То, что касается жидких растворов, можно здесь буквально повторить. Однако, чтобы обойти необходимые тогда круговые процессы для твердых растворов и упростить все доказательства, проведем здесь это рассуждение иначе, с помощью «свободной энергии».

Представим при данной температуре два находящихся в равновесии с газом твердых раствора (I и II), например водород в палладиевом водороде, единица веса газа содержится в указанном ниже объеме:

| | I | II |
|---|---|---|
| В газе | $v$ | $v+dv$ |
| В растворе | $V$ | $V+dV$ |

24* Уже различие частных в обоих рядах доказывает, что растворы одинаковой концентрации были получены не при одинаковом давлении.

25* Anwendungen der Dynamik, 1889, S. 215.

26* Ztschr. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 481.

Тогда, в соответствии с законом Генри, имеется $v : V = v + dv : V + dV$, следовательно, $dv : v = dV : V$.

Теперь, когда существует равновесие, свободная энергия в газе и в растворе равна; ее изменение, следовательно, должно быть одинаковым также при переходе из I во II и выражаться в виде энергии, освобождающейся в обоих случаях.

Эта энергия на единицу веса газа, если его давление равно $P$, в присутствии единицы веса в единице объема равна $\frac{p}{v} dv$. Эта энергия для равного количества растворенных газов:

$$\frac{P}{V} dV.$$

Если $P$ снова при единице концентрации является осмотическим давлением, будет

$$\frac{p}{v} dv = \frac{P}{V} dV,$$

откуда при введении $dv : v = dV : V$ получается равенство $p$ и $P$, это является, следовательно, равенством газового и осмотического давлений при той же самой концентрации [27*].

## IV. УМЕНЬШЕНИЕ МАКСИМАЛЬНОЙ УПРУГОСТИ ПАРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

После того как применимость законов осмотического давления и к твердым растворам, по крайней мере, стала вероятной, оказалось целесообразным анализировать такие выводы, которые у жидких растворов пригодны для экспериментального подтверждения и практического использования.

Прежде всего тогда, пожалуй, необходимо рассмотреть уменьшение максимального давления ⟨газа⟩ при поглощении раствором, то же самое наблюдается в действительности и у твердых растворов. Наибольшую важность при этом представляют наблюдения Хауэра [28*] над свойствами свинцовой соли серноватой кислоты. Он обнаружил, что легкость выветривания этого соединения... снижается при его изоморфном смешивании с небольшими количествами кальциевых или стронциевых солей. Аналогичные свойства проявляются у железных квасцов при их изоморфном смешивании с алюминиевыми квасцами, а также у формиата меди при поглощении им солей бария и стронция. При этом нужно специально отметить, что здесь речь идет не об уменьшении давления ⟨на-

[27*] Попутно следует упомянуть, что доказательства, опирающиеся на закон Генри, не ограничиваются растворами газов, но применимы к любым другим жидким или твердым телам, если только в приведенное выше доказательство ввести давление их насыщенного пара ниже максимального.

[28*] Verh. Kaiserl. Geol. Reichsanstalt, 1877, S. 163.

сыщенного пара〉, обусловленного смешением с веществами, обладающими малым давлением пара: смеси обнаруживают более низкое давление и соответственно 〈меньшую〉 склонность к выветриванию, чем обе их составные части [29*].

Это уменьшение давления проявляется также в уменьшении растворимости, понижении давления раствора [30*], и по отношению к этому изоморфные смеси и ведут себя, как это можно предвидеть из теоретических предпосылок. Например, при смешении насыщенных растворов аммиачно-железных и аммиачно-алюминиевых квасцов выпадает в осадок изоморфная смесь обеих солей; то же самое наблюдается при смешении калиевых и аммиачных квасцов [31*].

К этим наблюдениям над твердыми растворами следует добавить немного о поведении гидратов, содержащих много воды, так как они по своим свойствам очень напоминают растворы. В какой-то мере это освещает многое в поведении гидратов. Однако у этих гидратов обнаруживается не только понижение давления насыщенного пара, как можно предвидеть для твердых растворов, но и наблюдается несомненное, разумеется, лишь отдаленное сходство с жидкими растворами в количественном отношении. С одной стороны, в случае гидратов возможно прямое сравнение такого рода растворимых веществ, что для полного их растворения достаточно кристаллизационной воды, и тогда у гидратов обнаруживается всегда более низкая температура плавления ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, точка плавления 38°; $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, точка плавления 30°; $SO_4H_2 \cdot H_2O$, точка плавления 8°); при учете равенства максимального давления 〈насыщенного пара〉 твердых и жидких 〈растворов〉 при плавлении оказалось, что давление у гидратов немногим отличается от давления растворов одинакового состава; это, следовательно, примерно одинаковое понижение давления наблюдается в обоих случаях при сравнении гидрата со льдом и раствора с водой. Наряду с этим следует упомянуть о довольно старом замечании Паро [32*], который, сравнивая величины давления насыщенного пара кристаллизационной воды, показал, как поразительно они совпадают при одинаковом количестве молекул воды и растут с их увеличением; это поведение, следовательно, полностью соответствует найденному теперь для разбавленных растворов, где также давление зависит от числа молекул воды на молекулу растворенного вещества. В качестве доказательства тогда были приведены опыты с солями, кристаллизующимися с полутора молекулами воды $U_2(SO_4)_3 \cdot 1^1/_2H_2O$ и $SrCl_2 \cdot 1^1/_2H_2O$, которые оба при 50° обнаруживали давление 〈насыщенного пара〉 15 мм; также у солей с тремя молекулами кристаллизационной воды $U_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ найденное давление насыщенного пара колебалось около 30 мм, в то время как, по исследованиям Видемана [33*], сульфаты Mg, Zn, Co, Ni, Fe, кристал-

[29*] *Lehmann O.* Molekularphysik, Bd. 2, S. 57.
[30*] *Nernst W.*— Ztschr. phys. Chem., 1890, Bd. 4, S. 150.
[31*] *Klocke F.*— Groth. Ztschr. Krystallogr., 1877/1878. Bd. 2.
[32*] *Pareau A.* De pomp-barometer. Inaug. Diss., 1878, S. 67.
[33*] *Poggendorf.*— Jubelband.

лизующиеся с семью молекулами воды, также обнаружили довольно одинаковые кривые давления насыщенного пара, повторно пересекающиеся при изменении температуры; откуда при 50° получается величина давления насыщенного пара, находящаяся между 75 и 80 мм. Из полученных позднее результатов можно кое-что использовать в защиту выдвигаемых Паро положений (которые, правда, сам он считает лишь первым приближением), а кое-что, наоборот, для их критики. Тем не менее заслуживают особого внимания его замечания в отношении твердых растворов, находящихся между твердыми гидратами и жидкими растворами, и которые теперь, вероятно, обнаружат аналогичную закономерность.

## V. ПОВЫШЕНИЕ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ У ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

При большом практическом значении, которое получило определение точки плавления для установления молекулярного веса, по-видимому, оно имеет также важное значение для твердых растворов. Подобно тому как падает температура застывания раствора, если в нем содержится немного жидкого вещества, эта температура должна расти при соприкосновении твердого раствора с чистым жидким веществом. Оба явления вытекают из одного и того же закона, что точка плавления — это та температура, при которой максимальные давления твердых и жидких веществ становятся одинаковыми. Чтобы уточнить эти положения и сделать из них дальнейшие выводы, изобразим графически максимальное давление ⟨пара⟩ одного вещества вблизи его точки плавления (рис. 1). Относящаяся к этому кривая $BVD$ имеет, как известно, излом $V$, который можно рассматривать как пересечение двух кривых соответственно для твердого ($BVC$) и жидкого ($AVD$) состояний, из чего тогда $AV$ и $VC$ рассматриваем как относящиеся к лабильным состояниям (жидкость ниже точки плавления, твердое тело — выше), труднодоступным наблюдению. Если теперь речь идет о твердом веществе, соприкасающемся с раствором, то тогда $AD$ относится к уменьшенному давлению в растворе, следовательно, отходит больше влево, температура плавления падает; если речь идет о твердом растворе, соприкасающемся с жидким веществом, то $BC$ относится к уменьшенному давлению насыщенного пара твердого раствора, $V$ сдвигается больше вправо, температура плавления повышается.

Этот необходимый вывод в своей простейшей форме, вероятно, никогда не был сделан и вряд ли может быть претворен в жизнь из-за невозможности превратить плавлением твердый раствор в чистую жидкость, если чистая жидкость также может растворять имеющиеся в твердом растворе вещества. Если такой случай возможен, учитывая значительно большую способность жидкостей к растворению по сравнению с твердыми веществами, тогда и линия $AD$ не остается на своем месте и направление сдвига неопределимо заранее. Другими словами, только что развитые теоретические положения можно применить на практике лишь в случае такого вещества, которое в твердом состоянии было бы способно хорошо

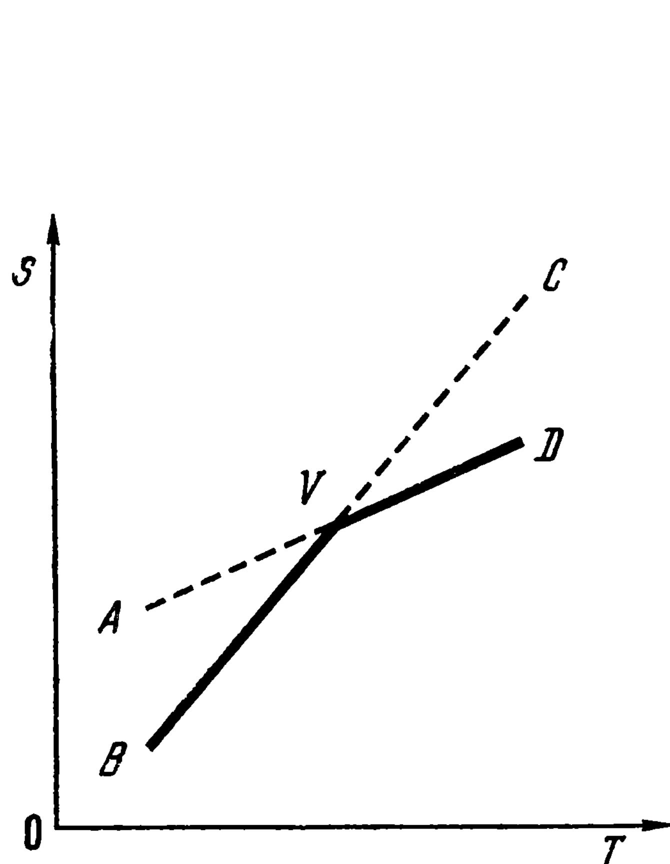



Рис. 1

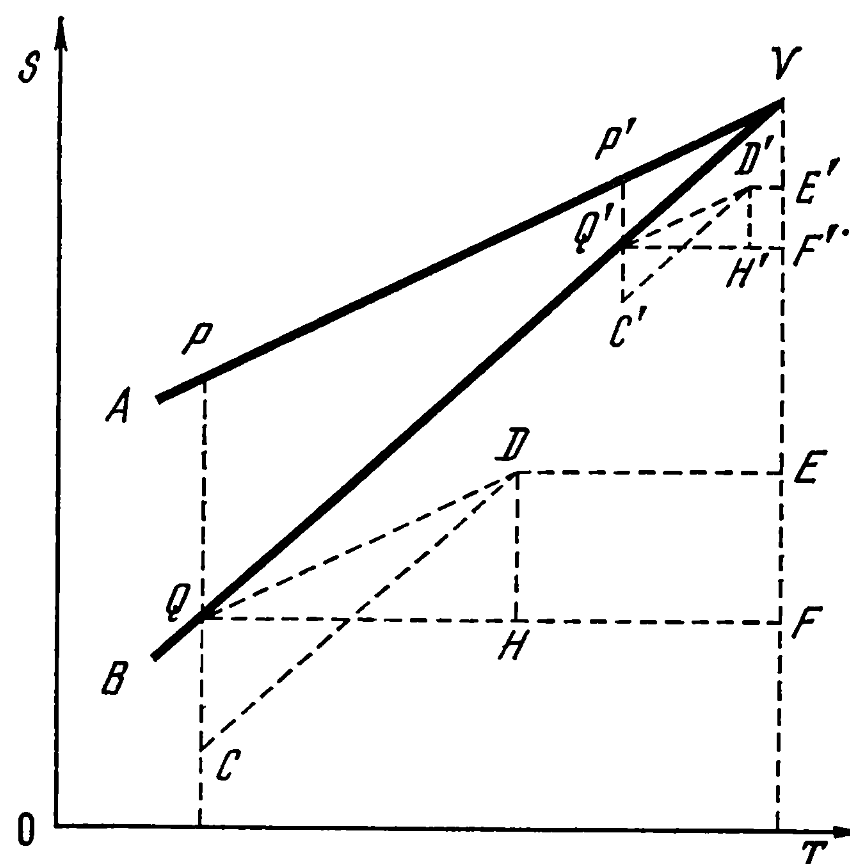



Рис. 2

растворять другое вещество, а в жидком состоянии эта способность у него отсутствовала бы.

Итак, где простое явление едва ли может наблюдаться, там имеется в распоряжении ряд повышений температуры плавления, которые целиком объясняются развитыми предположениями, если только при этом речь идет о содержащих много воды гидратах, а не о твердых растворах. Самыми простыми из них являются, вероятно, те, которые при плавлении превращаются в чистую воду, если вещество, находящееся в виде гидрата, нерастворимо в воде; в этой связи заслуживают внимания находящиеся выше 0° точки плавления гидратов бромметила [34*] и хлороформа [35*] ($BrCH_3 \cdot 20H_2O$ и $CHCl_3 \cdot 18H_2O$) соответственно при 15 и 2°. Если речь идет о гидратах водорастворимых веществ, то дело оказывается гораздо сложнее, однако все-таки полностью соответствуя ожидаемому: точка плавления, например, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, находящаяся при 30°, должна теперь сравниваться не с точкой плавления льда, а со значительно более низкой температурой, при которой лед при соприкосновении с раствором состава $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ растаял бы. Соответственно этому можно в общем кристаллизационную воду гидратов отдаленно сравнивать со льдом, точка плавления которого из-за присутствия растворенных в нем веществ поднимается значительно выше 0°.

В то время как такого рода указания о повышении температуры плавления у твердых растворов имеются уже давно, теперь речь идет о ряде новых фактов, которые, по-видимому, относятся к аналогичным явлениям в разбавленных твердых растворах и, следовательно, представляют чрезвычайную важность для наших целей. Некоторые недавно выполненные криоскопические определения привели именно к значениям,

---

34* J. prakt. Chem., 1878, Bd. 18, S. 297.
35* C. r. Acad. Sci., 1885, t. 100, p. 27.

отклонения которых от ожидаемых теоретически могут быть объяснены вряд ли иначе, как лишь соосаждением растворенного вещества. Поэтому проследим, в частности, более подробно, какое влияние должно оказывать такого рода образование твердого раствора вместо кристаллизации чистого растворителя.

Если выпадение в осадок растворенного вещества происходит наряду с растворителем, то, как известно, наблюдается очень простое явление [36*]: выше определенного содержания вещества независимо от его добавления в дальнейшем не происходит последующего понижения температуры плавления. Иначе обстоит дело, если твердый раствор вымерзает; из предшествующего сразу явствует, что тогда следует ожидать высокой температуры плавления, следовательно, ненормально низкого давления ⟨насыщенного пара⟩.

Немаловажное значение для характеристики твердых растворов имеет и то, что обусловливаемое вымерзанием твердого раствора отклонение при постепенном разведении раствора не исчезает, как это имеет место в тех случаях, которые происходят в результате изменения молекулярного притяжения и объема или диссоциации. Однако, по-видимому, если твердое вещество способно поглощать растворенное вещество, будет иметь место распределение растворенного вещества между твердым и жидким растворителями, как это в общем наблюдается при использовании двух растворителей. Но тогда необходим следующий вывод: на поясняющем рис. 2, где давления ⟨насыщенного пара⟩ и температуры изображаются $OT$ и $OS$, $AV$ и $BV$ обозначают максимальные давления насыщенного пара жидкого и твердого растворителей, точка плавления ⟨выражается через⟩ $V$. Если теперь что-нибудь будет растворяться в расплаве, уменьшая давление на $QD$, то точка плавления будет $Q$, а $QF$ соответствует ее понижению. Если в растворе содержится и некоторое количество выпадающего в осадок вещества, то и в этом случае давление насыщенного пара раствора будет меньше, например, $CD$, и точка плавления теперь выразится через $D$, следовательно, депрессия — только $DE$. Для другого, более разбавленного раствора все это соответственно изображено: нормальная депрессия $Q'F'$ уменьшается на $D'E'$. Если допустить, что между твердым и жидким растворителями существуют определенные соотношения распределения и что, следовательно, концентрации растворенного вещества в обоих состояниях пропорциональны друг другу, пропорциональными друг другу будут и соответствующие понижения давления насыщенного пара, следовательно, $PQ : QC = P'Q' : Q'C' = \text{const}$, но $PQ : P'Q' = QF : Q'F'$ и $QC : Q'C' = QH : Q'H'$, итак, $QH : QF = Q'H' : Q'F'$ и $D'E' : Q'F' = \text{const}$, или словами: соотношение между наблюденной депрессией ($DE$ и $D'E'$) и теоретически ожидаемой ($QF$ и $Q'F'$) при любой концентрации остается одним и тем же, и, следовательно, остается одинаковой и депрессия при постепенно повышающемся разбавлении и ее постепенно достигаемая

[36*] *Beckmann E.*— Ztschr. phys. Chem., 1888, Bd. 2, S. 715.

конечная величина постоянно одинаково удалена от нормального значения.

Если теперь с учетом этих выводов проанализировать криоскопические определения, то оказываются вполне справедливыми сделанные разными исследователями замечания, особенно некоторые из замечаний Эйкмана [37*] и Патерно [38*], в поддержку предположения, что растворенное вещество склонно выпадать в осадок в виде твердого раствора.

В первую очередь Эйкман указывает, что существует причина, вследствие которой депрессия оказывается слишком малой; «практически могло показаться, что будто бы упомянутое влияние всегда уменьшает молекулярную константу депрессии (вычисленной по 〈формуле〉 0,02 $T^2/W$ (с. 509)). «Максимальные величины лучше всего,— считает Эйкман,— согласуются с вычисленными из скрытых теплот плавления. Более высокие значения, чем эти теоретические, вообще не были получены, в то время как некоторые были гораздо меньше» (с. 510). Патерно также в случае растворов бензола приходит к выводу, что константа депрессии чаще всего оказывается ниже вычисленной величины 53, однако рассматривает эту величину как более надежную, ее уменьшение приписывает «cause disturbutrion» [6] (с. 37).

Не менее важным является и другое замечание Эйкмана, что «с практической точки зрения рекомендуется по возможности выбирать такой растворитель, который обладает большой способностью растворять соответствующие вещества» (с. 512). Даже в случае таких растворителей можно ожидать, что отношение распределения между твердыми и жидкими телами будет изменяться преимущественно в пользу последних, и поэтому уменьшаются отклонения, о которых идет речь.

В третью очередь остановимся на некоторых случаях необыкновенно малой депрессии, где природа растворителя и растворенного вещества делает очень вероятной их совместную кристаллизацию: *м*-крезол дает в феноле депрессию 48 вместо 74, и даже Эйкман здесь указывает на правомерность высказанного предположения, прибавляя, что фенол трудно отделяется от своих гомологов кристаллизацией и что можно также вызвать застывание *м*-крезола с помощью кристаллов фенола, который, по-видимому, будет изоморфен с *м*-крезолом (с. 509). 〈Далее Эйкман показал, что〉 *п*-бромфенол дает в феноле депрессию 67 вместо 74 и при сравнении с другими веществами после *м*-крезола она самая маленькая (с. 508).

Альдоксим в ацетоксиме дает депрессию $45\frac{1}{2}$ вместо 55. Метиловый эфир карбаминовой кислоты дает в уретане, правда, не очень малую депрессию, но все же самую низкую величину 48, тогда как десять других веществ, неродственных уретану, дали от 49 до 51.

Тиофен, согласно Патерно, дает в бензоле депрессию 34 вместо 53, и известно, что бензол нельзя кристаллизацией отделить от тиофена,

37* Ztschr. phys. Chem., 1889, Bd. 4, S. 497, 508—510, 512.
38* Gazz. chim. ital., 1889, an. 19, p. 37.

другими словами, оба вещества кристаллизуются совместно; также для родственных бензолу веществ пиридина и пиперидина Патерно получил 47 и 41 вместо 53.

## VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

После того как в предшествующих разделах сопоставлены факты, которые уже теперь делают правдоподобной аналогию между твердыми и жидкими растворами, следует рассмотреть методы, позволяющие проводить определение молекулярного веса твердых веществ, тем более что в этом отношении уже имеются кое-какие работы.

Такого рода методы, кроме того, имеют специфическое значение, так как у твердых тел, вероятно, во многих случаях можно будет рассчитать молекулярный вес твердого вещества по молекулярному весу растворенного вещества. Если все же растворенное вещество находится в виде изоморфной смеси и если оно может быть вновь выделено из раствора, вряд ли это вещество будет иметь молекулярную структуру, полученную при изоморфном смешении. Но, следовательно, к рассматриваемому определению молекулярного веса твердых веществ тогда непосредственно примыкает определение и молекулярного веса жидкости, образующейся при плавлении; величина последнего теперь должна находиться между найденными для твердого состояния и газа, причем молекулярный вес одинаков, если твердое состояние и газ — одно и то же ⟨вещество⟩. Таким способом исследование твердых растворов, повидимому, дает возможность привести к конечной цели всей работы — установлению молекулярной структуры и этим представляет существенный интерес, особенно для кристаллографии.

Для оценки методов, которые будут рассмотрены, в дальнейшем, они сравниваются с методами, проверенными для жидких растворов. Отвлекаясь от прямого определения осмотического давления, которое, пожалуй, невозможно у твердых тел, рассмотрим две основные группы методов, основанные либо на определении давления насыщенного пара растворенного вещества, либо на его измерении для растворителей; к последним относятся испытанные Раулем методы.

Если исследование основывается на определении давления насыщенного пара растворенного вещества, что может происходить и у твердых растворов, то возникает единственный вопрос, существует ли пропорциональность между газовым давлением и концентрацией раствора, отвечающей закону Генри; если это имеет место, то молекулярная формула растворенного вещества соответствует формуле свободного газа и вопрос оказывается решенным. Если исходить из этих соображений, теперь уже в высокой степени правдоподобно, что водороду, растворенному в гидриде палладия, отвечает формула $H_2$; тем более если учесть, что и здесь, как и при всех определениях молекулярного веса, решающим является лишь сравнительно хорошее совпадение результатов, так как речь идет о выборе нужного значения между сильно отличающимися

величинами. Если бы в данном примере растворенный в твердом растворе водород имел форму $H_3$, то вместо пропорциональности между газовым давлением и концентрацией раствора можно было бы ожидать следующую зависимость:

$$\frac{\text{Газовое давление}^3}{\text{Концентрация раствора}^2} = \text{const}\ ^{39*}.$$

Следовательно, тогда частное от деления обеих величин было бы обратно пропорционально квадратному корню газового давления. Результаты наблюдений, упомянутых ⟨в разд. III⟩, показывают, что газовое давление упало с 1428 до 353, т. е. почти в 4 раза, а соотношение между газовым давлением и концентрацией раствора должно было бы, следовательно, возрасти вдвое, в то время как оно изменяется лишь с 6,8 до 8,4 и последняя величина при сравнении с другими результатами еще, очевидно, слишком высока. Предположение о молекулярных величинах H еще менее можно согласовать с приведенными данными и вряд ли остается что-либо другое, как рассматривать остальной водород как $H_2$.

Второй метод примыкает к методу, основанному на измерении давления растворенных веществ и, по-видимому, имеет значение для твердых веществ; он основывается на соотношении, которое существует при переходе в твердый раствор между его концентрацией и концентрацией жидкого раствора. Если растворенное вещество в обоих состояниях имеет ту же самую молекулярную величину, то это соотношение должно быть постоянным на том же основании, которое обусловливает только что приведенную пропорциональность, соответствующую закону Генри. Если речь идет, например, о случае (для которого уже имеются результаты опытов, см. ниже) определения строения молекулы тиофена, который выкристаллизовывается в твердом виде вместе с бензолом, то теперь при известном содержании двух растворов тиофена в бензоле нужно определить состав выпадающих в осадок кристаллов; тогда пропорциональность в содержании тиофена в твердой и жидкой частях указывает на одинаковое строение его молекулы в обоих состояниях.

Хотя этот метод ⟨пока⟩ еще отдельно не применяется, далее будет показано, как он в сочетании с приводимым ниже методом позволяет кое-что выяснить о молекулярной формуле твердого тиофена, кристаллизующегося с бензолом. Здесь речь идет о методе Рауля, основанном на измерении давлений растворителя и определяемого или прямо, или путем измерения ⟨точки⟩ кипения или замерзания. Для твердых растворов также и в дальнейшем представит ценность непосредственное определение давления ⟨насыщенного пара⟩; криоскопический метод уже теперь, кажется, имеет практическое значение и для твердых растворов.

---

[39*] В приведенном ⟨в разд. III⟩ объяснении тогда остается $\frac{P}{v}dv = \frac{P}{V}dV$. Однако выражение закона Генри $dv : v = dV : V$ изменяется в $1/v^3 : 1/V^3 = \text{const}$; итак, $3dv/v = 2dV/V$, откуда $P = {}^2/_3\, p$, т. е. осмотическое давление и, значит, число молекул в растворе равны ${}^2/_3$ ⟨от их количества⟩ при одинаковом содержании, следовательно, ⟨действительна⟩ формула ${}^3/_2H_2 = H_3$.

⟨Таблица 2⟩

Тиофен в бензоле

| $p$, % | Депрессия, °С | | Повышение $E$, °С | $E/p$ |
|---|---|---|---|---|
| | нормальная величина | $\frac{53}{15}p$ | | |
| 0,847 | 0,34 | 0,535 | 0,195 | 0,23 |
| 2,1 | 0,82 | 1,325 | 0,505 | 0,24 |
| 2,84 | 1,085 | 1,79 | 0,705 | 0,248 |
| 3,63 | 1,385 | 2,29 | 0,905 | 0,249 |

⟨Таблица 3⟩

*м*-крезол в феноле[40*]

| $p$, % | Депрессия, °С | | Повышение $E$, °С | $E/p$ |
|---|---|---|---|---|
| | нормальная величина | $\frac{72}{108}p$ | | |
| 0,912 | 0,403 | 0,608 | 0,205 | 0,225 |
| 2,92 | 1,3 | 1,947 | 0,647 | 0,222 |
| 10,96 | 4,9 | 7,307 | 2,407 | 0,22 |

Ожидаемое здесь повышение точки замерзания в некоторых случаях уже довольно надежно можно определить как разность между найденным и теоретически вычисленным значениями депрессии ⟨$E$⟩. Такой случай, по-видимому, мы имеем особенно для тиофена и *м*-крезола, поскольку они изоморфно сокристаллизуются, и этим обусловливается значительное понижение депрессии. В табл. ⟨2, 3⟩ приведены относящиеся к этому величины.

Еще отсутствующие данные о составе выпадающих в осадок бензола и фенола пока исключают определение молекулярного веса описанным путем с применением формулы 0,02 $T^2/W$; тем не менее комбинация этого метода с ранее описанным позволяет сделать довольно надежный вывод. В приведенных в таблицах значениях повышения точки замерзания $E$ обнаруживается именно поразительная пропорциональность процентного содержания растворов $p$, как это позволяют увидеть рассчитанные частные $E : p$, но это в значительной мере делает вероятным, что процентное содержание тиофена в выпавших кристаллах и соответственно процентное содержание *м*-крезола пропорциональны их содержанию в растворах. Тогда приведенное выше рассуждение позволяет сделать вывод об одинаковом строении молекул тиофена, растворенного в бензоле и выкристаллизовавшегося из него. На тех же основаниях *м*-крезол, растворенный в феноле и выкристаллизовавшийся из него, имел бы ту

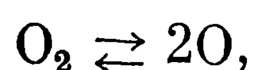
[40*] По частному сообщению господина Эйкмана.

же самую величину молекулы. Строго говоря, тогда было бы еще необходимо определение этих молекулярных величин в растворе с помощью одного из методов Рауля, чтобы быть вполне уверенным в точности определения молекулярного веса в твердом состоянии.

## 15

# О КОЛИЧЕСТВЕ И ПРИРОДЕ ТАК НАЗЫВАЕМОГО ОЗОНА, КОТОРЫЙ ОБРАЗУЕТСЯ ПРИ МЕДЛЕННОМ ОКИСЛЕНИИ ФОСФОРА[1]

Основной вывод, к которому приходит господин Эван в проведенном у меня исследовании скорости окисления фосфора, серы и альдегида, состоит в том, что после того, как начинается окисление (ниже таинственного предела давления кислорода, при котором оно задерживается), скорость этого процесса очень близко пропорциональна квадратному корню из давления кислорода. От этого вывода недалеко до мысли, что при таком медленном окислении ⟨реально⟩ действующим ⟨окислителем⟩ является не сам кислород, а крайне малое количество возможно присутствующих частиц его расщепления. Эти частицы, если речь идет о равновесии в следующем смысле:



$$O_2 \rightleftarrows 2O,$$

как раз стали бы пропорциональны квадратному корню давления кислорода [2]. В этом смысле так же высказывается и господин Эван.

Однако теперь напрашивается вопрос, происходит ли здесь расщепление на атомы или на ионы, т. е. соответственно положительно и отрицательно заряженные атомы. И, очевидно, при принятии представления о ионах мы сразу сталкиваемся с проблемой озона, однако в несколько ином смысле, чем раньше. Согласно многократно высказанным представлениям, молекулярный кислород мог бы при медленном окислении отдавать лишь половину ⟨своего количества⟩, а ⟨его⟩ остаток мог бы способствовать образованию озона. В соответствии с наблюдавшейся выше пропорциональностью ⟨скорости окисления⟩ квадратному корню давления кислорода расщепление не является результатом окисления, а, видимо, существует с самого начала. Поэтому до начала окисления образуются противоположно заряженные частицы расщепления [3]. Таким образом, вполне понятно, что вещество, способное к окислению, предпочитает одну из этих частиц. Остальная часть кислорода приобретает электрический заряд, который потом выравнивается в результате вторичной реакции, такой, как образование озона, обесцвечение индиго и т. д.

Начнем с того, что об этом в литературе имеются указания: например, образование тумана при окислении фосфора в значительной мере

связано с реакцией конденсации водяного пара; это подтверждается также и при изучении взаимодействия с воздухом. После того как он соприкоснулся с фосфором, воздух можно освободить от озона ⟨лишь⟩ с помощью иодистого калия [1*]. Таким образом, это явление очень напоминает образование тумана, который наблюдал также Гельмгольц [2*] в водяном паре под действием электричества. Позже было показано, что первичный продукт в «возбужденном» фосфором кислороде также не является озоном. Этот первичный продукт препятствует свечению фосфора, в то время как озон ему способствует [3*]. Поэтому такой продукт мог быть электрически заряженным кислородом [4].

Пытаясь по возможности ближе подойти к сущности дела, я в первую очередь хотел определить максимальное количество кислорода, которое при вторичной реакции участвует в такого рода медленном окислении, сравнить его с количеством кислорода, израсходованным в окислении. Такого рода определения уже имеются, однако данные крайне изменчивы, видимо, потому, что не легко полностью удалить от фосфора «возбужденный» кислород и фиксировать его, например, с помощью индиго и таким образом определить его количество [5]. Из исследователей, сообщивших о получении наиболее значительных количеств кислорода, прежде всего я хочу отметить Шенбейна [4*]. «Полграмма фосфора,— ⟨писал Шенбейн⟩,— обесцвечивали при медленном окислении между 45 и 50° при встряхивании в 1,5-литровой колбе постепенно 245 г раствора индиго, из которых 100 г были разрушены 3 г хорошей продажной хлорной извести». Как указывает Шенбейн, «невозможно определить из результатов этого опыта абсолютное количество кислорода; но насколько мы можем видеть уже сейчас, небольшая навеска фосфора позволяет получить сравнительно большое количество озона». Совершенно иными были полученные позднее Лидсом [5*] результаты исследования состава воздуха, пропущенного через фосфор. 71,29 г фосфора дали всего лишь 1 г озона; по-видимому, озон здесь подвергался дальнейшему окислению, поскольку в этом опыте получено много фосфорной кислоты — 179,21 — по сравнению с 2,583 фосфористой кислоты.

При воспроизведении опытов Шенбейна я нашел его метод слишком громоздким и потому попытался его модифицировать, чтобы можно было получить ⟨надежные⟩ количественные результаты.

Видимо, можно было рекомендовать две методики проведения эксперимента.

П е р в а я  м е т о д и к а. Это метод был косвенным, причем, с одной стороны, определялся объем поглощенного кислорода в результате действия фосфора и индиго, с другой — количество, поглощенное только фосфором. Разность между ними является «возбужденным» количеством кислорода. Для проведения опыта в колбу (рис. 1) объемом 519 мл

---

1* *Meissner G.* Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover, 1863, S. 218.
2* Philos. Mag., 1866, vol. 32, p. 1.
3* *Chappuis J.*— Bull. Soc. chim., France, 1881, t. 35, p. 419.
4* J. prakt. Chem., 1851, Bd. 53, S. 501.
5* Ann. Chem. und Pharm., 1890, Bd. 202, S. 295.

поместили 30 мл раствора индиго и 44,6 мг фосфора. После взаимодействия и охлаждения суженная часть колбы запаивалась с помощью пламени бунзеновской горелки. При этом записывались температура (10°) и барометрическое давление (748,6 ⟨мм рт. ст.⟩). Таким образом, в колбе содержалось при пересчете на 0° и 760 мм рт. ст.

$$489 \frac{1}{1+10\alpha} \cdot \frac{748{,}8 - 9{,}1^{1}}{760} = 459{,}1 \text{ мл воздуха.}$$

Поскольку фосфор при ⟨нагревании и⟩ встряхивании расплавлялся, встряхивание ⟨колбы⟩ производилось целыми днями сначала на холоду и наконец при температуре около 50° до полного исчезновения фосфора. После взвешивания колба была открыта под водой и увеличение веса в 45,4 г определялось за счет попавшей туда воды, в то время как термометр и барометр показывали соответственно 11,9° и 756,6 мм рт. ст. В колбе содержалось, таким образом, при пересчете на 0° и 760 мм рт. ст.

$$443{,}6 \frac{1}{1+11{,}9\alpha} \cdot \frac{(756{,}6 - 10{,}4)}{760} = 417{,}3 \text{ мл воздуха.}$$

Таким образом, 44,6 мг фосфора поглотили 41,8 мл ⟨воздуха⟩, соответственно 41,8 × 1,43 = 59,8 мг кислорода, что указывает на атомное соотношение $P : O_{2,6}$. Теперь Пелетье и Дюлонг нашли, что образовавшаяся при такого рода медленном окислении, названная тогда фосфатной, кислота соответствует отношению между фосфором и кислородом $P : O_{2,19}$ и $P : O_{2,11}$. Это, значит, делает вероятным предположение, что один атом фосфора переводит в «возбужденное» состояние примерно половину атома кислорода 1/(2,6—2,11).

Однако использованный метод имеет тот недостаток, что необходимы довольно большие поправки (для температуры и давления), требует много времени. При этом нет уверенности, окисляется ли фосфор в тот же продукт, как в опытах Пелетье и Дюлонга. Поэтому я предпочел прямой метод, тем более что он дает соответствующий результат.

Вторая методика. Здесь идет речь о первоначальном методе Шенбейна, модифицированном таким образом, что делается возможным количественное определение. Индиго растворяли или по методу Фрезениуса в серной кислоте, или же применяли продажный препарат — натриевую сернокислую соль индиго в очень разбавленном состоянии, в котором кислородное число можно определять по ⟨методу⟩ Скалвейта [6*] с помощью хамелеона [6].

Во время исследования условия многократно изменялись и некоторые подробности изменения методики упоминаются ниже, чтобы показать, каким образом наконец авторы достигли довольно постоянного результата. Главным образом, по моему мнению, следует брать небольшие количества фосфора, которые нужно очень сильно встряхивать, но чтобы при этом температура по возможности оставалась низкой. Само собой разумеется из практических соображений, здесь имеются пределы, и я дошел до

[6*] Rept. Anal. Chem., Bd. 4, S. 247.

9 мг фосфора, который и встряхивал с индиго примерно при 40° шесть часов, за это время исчезали последние следы фосфора.

Как мне кажется на основании изложенного выше, максимум поглощения фосфора достигается задолго до его полного исчезновения.

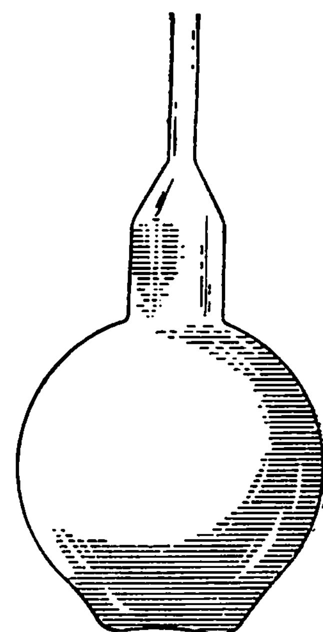


**Рис. 1**

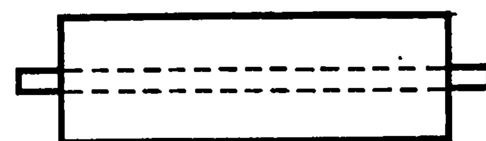


**Рис. 2**

1. Сначала я ставлю опыт, чтобы показать, как далеко от конечного значения останавливается реакция, если количество фосфора взято несколько большим, и поэтому встряхивания недостаточно, чтобы весь возбужденный кислород связать с индиго.

44,8 мг P обесцвечивали за два часа 80 мл раствора индиго, добавочные 10 мл больше не обесцвечивались полностью и после более продолжительного перемешивания. 10 мл этого раствора индиго соответствуют 14,1 мл хамелеона (0,00987 N), таким образом, $14{,}1 \times 8 \times 0{,}00987 = 1{,}11$ мг кислорода; следовательно, 90 мл отвечают 10 мг, откуда получается атомное соотношение $P : O_{0,43}$.

2. Затем мы довели количество фосфора до 21,3 мг, чтобы удобнее им пользоваться; были изготовлены тонкие палочки (около 1 мм в диаметре) путем засасывания расплавленного фосфора в толстостенную стеклянную трубку. Эти палочки легко вынимались и затем после отмеривания определенной части вставлялись в кусок соответствующей стеклянной трубки (рис. 2), хорошо отшлифованной с обеих сторон, и тогда оба конца палочки фосфора отрезали острым ножом прямо у стеклянной поверхности.

Первый опыт. 50 мл раствора индиго после добавки 10 мл серной кислоты встряхивали до исчезновения 21,3 мг фосфора. Результаты опыта показали, что соответствующий раствор индиго требует ⟨добавления⟩ 79,6 мл хамелеона, чтобы он приобрел желто-зеленую окраску. Соответственно этому $79{,}5 \times 8 \times 0{,}00987 = 6{,}28$ мг кислорода. Следовательно, $P : O_{0,57}$.

Второй опыт. Методика такая же, что и для первого опыта, но фосфор вводится постепенно четырьмя частями. 60 мл ⟨хамелеона⟩ будут теперь практически полностью обесцвечиваться, т. е. потеряют переход к зеленому, что соответствует, следовательно, $6 \times 1{,}11 = 6{,}66$ мг кислорода или $P : O_{0,6}$.

Третий и четвертый опыты. Для выяснения влияния добавки серной кислоты рассмотренные выше опыты были проведены повторно, один раз без серной кислоты, а другой раз с серной кислотой. Очень ясно при этом выявлялось ускоряющее действие серной кислоты, но существенного изменения результатов не получено.

3. Последняя серия опытов была затем проведена с особой тщательностью; вместо индиго в серной кислоте был взят продажный индигосернокислый натрий, опыты проводились в темноте во избежание возможного окисления индиго на свету и потом еще осуществляли медленное сжигание фосфора особым образом. Как в предыдущих опытах, прежде всего

фосфор нагревали до плавления и встряхивали и, таким образом, начиналась реакция фосфора. Однако затем опыт продолжался по несколько иной методике, так как в темноте обнаружились два различных явления сгорания. Однажды наблюдалось известное свечение фосфора, при котором, по моим данным, образуется почти исключительно фосфорная кислота, если речь идет о таких малых количествах фосфора, как здесь. Но затем, если частицы фосфора хранят аккуратно покрытыми жидкостью, появляется свечение пламени во всей колбе. Тогда образуется также и фосфористая кислота. Можно привести пример: колбу помещают в воду при 50°, вынимают и примерно 30 раз сильно встряхивают, затем снова опускают в воду, и появляется пламя [7], потом ⟨снова⟩ встряхивание, как выше, опять ⟨погружение⟩ в воду, еще раз появляется пламя и т. д. Обработанное так количество фосфора составило 9,18 мг; кусочки получали описанным выше способом (см. рис. 2), но короче, и точный вес по соотношению частей стекла (взятых из трубки) определяли ⟨как⟩ 21,2 (303/703) = 9,18 (прямое взвешивание дало близкий результат). После 277 рассмотренных выше явлений пламени оказалось израсходовано 40 мл раствора индиго ⟨при нагревании⟩, на холоду потом еще более 3 — почти 4 мл. После этого раствор обесцвечивался и фосфор исчезал. 50 мл раствора индиго соответствуют 40,73 мл хамелеона; таким образом, количество кислорода равно $44 \times 0{,}8146 \times 8 \times 0{,}00987 = 2{,}83$ мг, отвечая соотношению $P : O_{0,6}$.

После ⟨анализа⟩ этих наблюдений становится вероятным, что один атом фосфора при окислении активирует почти половину атома кислорода и что это значение не зависит от того, образуется ли фосфорная или фосфористая кислота; разность между найденным количеством кислорода и $O_{0,5}$ мне кажется существенной и могла бы происходить от того, что окисление фосфора, видимо, протекает в двух направлениях. По главному — образованию фосфористой и фосфорной кислот, вторичным (примерно 15% по Зальцеру) является образование фосфорноватистой кислоты. Последний процесс можно объяснить большей активацией кислорода. Поэтому я обратился к триэтилфосфину $P(C_2H_5)_3$, который нацело превращается в окись $OP(C_2H_5)_3$, и, как я уже нашел, при этом также сильно обесцвечивается индиго.

Наконец, пожалуй, еще целесообразно заметить, что при окислении фосфора в первую очередь, по-видимому, образуется не озон. Из описанного выше появления пламени следует вывод: в атмосфере колбы имеется что-то, задерживающее окисление фосфора; по-видимому, кислорода там еще достаточно. Можно было лишь предполагать, что там не хватает паров фосфора. Однако если открыть колбу, то наблюдавшееся свечение при соприкосновении с воздухом свидетельствует об обратном: согласно опытам Чаппуи, именно озон должен благоприятствовать свечению. При встряхивании с индиго это тормозящее действие, которое я предварительно склонен был приписывать электрическому заряду, иными словами, избытку положительных или отрицательных ионов кислорода, уменьшается; причем серная кислота (возможно, вследствие ее электропроводности) в значительной степени этот процесс ускоряет. Поскольку такое действие встряхивания, вызывающее новое свечение, не может быть

приписано насыщению парами фосфора, тем самым доказывается, что без индиго, только с фосфором и водой, характерное появление пламени не наступает.

В заключение следует отметить, что даже без встряхивания, но только очень медленно происходит исчезновение продукта, тормозящего окисление, и появляется спонтанное свечение, которое повторяется через несколько часов, и, таким образом, возникает прерывистое свечение, которое уже наблюдалось и в других исследованиях [7*].

---

# 16

# К ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТА ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕЗ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ФАЗЫ[1]

Поскольку между наблюдением и теорией элемента превращения в форме, которую предложил Коген [1*], обнаруживалось расхождение, которое было устранено лишь в результате недавних определений Когена и Бредига [2*], пожалуй, имеет смысл и новые, полученные в последней работе результаты наблюдений над элементом превращения теперешней формы проверить с точки зрения теории. Это нужно, чтобы возникшая вначале неточность была бы полностью устранена или было бы выявлено новое, не учтенное в первоначальной теории. Итогом явилось то, что на с. 541 вышеназванной работы [2] графически представленные теоретические результаты можно удовлетворительным образом рассчитать.

Ниже приводится ход этого вычисления: экспериментальные данные относятся к случаям, наблюдавшимся между 20 и 45°, а именно к электродвижущей силе концентрационного тока между насыщенным раствором глауберовой соли и раствором ангидрида сульфата натрия выше точки перехода и, с другой стороны, смотря по обстоятельствам, к нормальным, полунормальным или четвертьнормальным растворам сульфата натрия; таким образом, получаются цепи, соответственно обозначенные I, II и III, электродвижущая сила которых выражена в милливольтах ⟨(табл. 1)⟩.

Из этих цепей в первую очередь количественно рассмотрена цепь, обозначенная III, с насыщенным раствором по отношению к четвертьнормальному раствору, так как здесь речь идет о наибольшей электродвижущей силе. Потом определена разность ЭДС между I и III ⟨цепями⟩. Наконец, была интерполирована ЭДС для II.

Определение ЭДС в цепи III. Механизм возникновения гальванического тока представлен таким образом, что в более сильном растворе используется гальванический ток для разбавления,

---

[7*] *Joubert*. Sur la phosphorescence du phosphore. P., 1874, p. 13.
[1*] Ztschr. Chem., 1894, Bd. 14, S. 53.
[2*] Ibid., Bd. 15, S. 535.

⟨Таблица 1⟩

| Цепь | 20° | 25° | 30° | 35° | 40° | 45° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 7,1 | 10,8 | 16,6 | 22,2 | 22,5 | 23,1 |
| II | 14,2 | 18,5 | 24,0 | 28,2 | 28,6 | 28,7 |
| III | 21,0 | 25,6 | 31,4 | 35,8 | 36,7 | 37,1 |

а в более разбавленном — для концентрирования. Первое имеет место тогда, когда (отрицательные) $SO_4^-$-ионы связываются со ртутью в сульфат. Вследствие этого ртуть становится отрицательной электрически (обусловливается направление тока), а раствор — положительным; обратным поглощением $SO_4^-$ из сульфата ртути с освобождением ртути разбавленный раствор может увеличивать концентрацию, заряжаясь при этом отрицательно [3].

При этом происходит выравнивание электрических зарядов ртути за счет металлической проводимости, в жидкости это выравнивание происходит за счет соединяющего электрода, в котором $SO_4^-$ движутся к концентрированному (положительно заряженному), Na — к разбавленному (отрицательно заряженному) раствору со скоростью (обусловленной трением), соответственно ⟨равной⟩ 0,64 и 0,36. В результате получается, что, если, с одной стороны, килограмм-эквивалент ртути превратился в сульфат, а с другой — выделилось 0,36 кг эквивалента сульфата натрия, следовательно, 0,36 $Na(SO_4)_{1/2}$ из более концентрированного раствора перешло в более разбавленный раствор.

ЭДС в цепи III теперь можно вычислить с помощью формулы

$$dE/dT = (E - W)/T, \tag{1}$$

если исходить из температуры, при которой $E = 0$, и потом суммировать для не очень больших интервалов, в которых $dE/dT$ можно принять постоянным.

Температура, при которой $E = 0$, по-видимому, та, когда насыщенный раствор глауберовой соли становится четвертьнормальным; она находится столь низко, что не поддается наблюдению из-за предварительного появления криогидратной точки, однако она может быть с довольно большой точностью вычислена при использовании проверенной формулы для разбавленных растворов:

$$d \lg C/dT = A/T^2, \tag{2}$$

где $C$ — концентрация, $A$ — величина, связанная с теплотой растворения, которая в незначительных температурных интервалах мало изменяется.

Теперь растворяют в 100 г воды, согласно Левелю, при 0 и 10° соответственно 5,02 и 9 г сульфата натрия, следовательно,

$$\lg \frac{9}{5{,}02} = A \frac{10}{273 \cdot 283}, \tag{3}$$

⟨Таблица 2⟩

| Температура, °C | $a$ (Левель) | $W_2$ | $W_1$ | $E$ | $dE/dT$ |
|---|---|---|---|---|---|
| —16,2 | 222,4 | 0 | —9 602 | 0 | 0,58 |
| 0 | 78,6 | —234 | —9 773 | 9,4 | 0,60 |
| 10 | 43,8 | —450 | —10 086 | 15,4 | 0,63 |
| 20 | 20,3 | —1023 | —11 096 | 21,7 | 0,72 |

и определяют температуру ($x$ ниже 0°), где насыщенный раствор является четвертьнормальным, т. е. в 100 г воды содержится примерно 71/40 сульфата натрия. Итак,

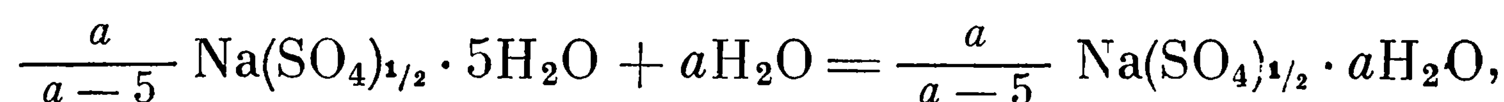
$$\lg \frac{5,02}{71/40} = A \frac{x}{273\,(273 - x)} \,.$$

В результате $x$ получается равным 16,2, следовательно, $E = 0$ при $t = -16,2°$.

Чтобы отсюда до 20°, где начинаются результаты наблюдений, определить величину ЭДС, достаточно установить $dE/dT$ в довольно больших интервалах: при ⟨температурах⟩ — 16,2°, 0, 10 и 20°, так как она мало изменяется. При этом преимущественно речь идет о $W$ в уравнении (1), т. е. о теплоте, которая образуется, если имеет место процесс, обусловливающий появление тока, следовательно, перенос 0,36 $Na(SO_4)_{1/2}$ из насыщенного раствора, который изображается как $Na(SO_4)_{1/2} \cdot a\, H_2O$, в четвертьнормальный $Na(SO_4)_{1/2} \cdot 222,4\, H_2O$.

Эта теплота может быть подразделена на три части:

1) $W_1$ образуется за счет удаления $Na(SO_4)_{1/2} \cdot a\, H_2O$ и возврата $a\, H_2O$, которая насыщается по уравнению



$$\frac{a}{a-5}\, Na(SO_4)_{1/2} \cdot 5H_2O + aH_2O = \frac{a}{a-5}\, Na(SO_4)_{1/2} \cdot aH_2O,$$

следовательно, здесь речь идет о теплотах растворения, которые определяются для количества $Na(SO_4)_{1/2} \cdot 5H_2O$. Так,

| До 400$H_2O$ | 200$H_2O$ | 100$H_2O$ | 50$H_2O$ | 25$H_2O$ | 7,8$H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| —9430 | —9380 | —9255 | —9021 | —8689 | —7495 |

Первые числа взяты у Томсена, последние получены из определения теплоты плавления Когеном (—8254) и определения Томсеном теплоты гидратации (—9610);

2) $W_2$ — теплота разбавления $Na(SO_4)_{1/2} \cdot a\, H_2O$ до $Na(SO_4)_{1/2} \cdot 222,4 H_2O$: она также получена из приведенных выше чисел;

3) $W$ — теплота, образующаяся, если берется очень большое количество четвертьнормального раствора 222,4 $H_2O$. Это значение является

⟨Таблица 3⟩

| Температура, °C | $a$ | $W_2$ | $W_1$ | $E$ | $dE/dT$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 20,3 | —1023 | —11 096 | 22,5 | 0,72 |
| 25 | 14,1 | —1453 | —12 292 | 27,1 | 0,8 |
| 30 | 9,86 | —1748 | —15 496 | 32,9 | 0,99 |
| 32,6 | 7,8 | —1891 | —20 879 | 36,3 | 1,27 |

⟨Таблица 4⟩

| Температура, °C | $E$ найденное | $E$ вычисленное |
|---|---|---|
| 20 | 21 | 22,5 |
| 25 | 24,8 | 26,3 |
| 30 | 31,4 | 30,8 |

положительным, когда $W_1$ и $W_2$ отрицательны, и оказывается примерно ⟨равным⟩

$$\frac{9430-9380}{200}\,222{,}4=56.$$

Теперь мы предложим следующую маленькую таблицу ⟨(табл. 2)⟩.

По-видимому, точнее получится результат, если температурные коэффициенты использовать немного иначе, как это видно из следующего расчета:

$$E_{20^\circ}=0{,}59\cdot 16{,}2+0{,}615\cdot 10+0{,}675\cdot 10=22{,}5,$$

вместо найденного значения 21.

Если проследить теперь ⟨изменение⟩ кривой до 33,2°, где Коген и Бредиг обнаружили превращение в ангидрид, то следует обратить внимание на то, что температурный коэффициент постепенно возрастет с увеличением температуры, и, следовательно, необходимо определить его в несколько более узких температурных границах соответственно табл. ⟨3⟩.

Снова, возможно, несколько точнее являются числа, найденные при помощи средних значений температурных коэффициентов, которые здесь даны рядом с экспериментальными данными ⟨(табл. 4)⟩.

Если теперь вычислять $E$ со средним значением $dE/dT$ между 30 и 33,2°, следовательно, с 1,16, то получается для 33,2° величина $E$, равная 34,5.

Отсюда, где произошло превращение в $Na_2SO_4$, $dE/dT$ претерпевает внезапные изменения за счет изменения $W_1$; и потому теперь теплота образуется в растворе $Na(SO_4)_{1/2}$, теплоту растворимости которого можно найти в приведенной выше таблице для $Na(SO_4)_{1/2}\cdot 5H_2O$ добавлением (—9610) теплоты гидратации $Na(SO_4)_{1/2}$ по Томсену. Так получается ⟨(табл. 5)⟩.

Так как температурный коэффициент теперь едва меняется, эти значения $E$ могут быть сразу сопоставлены с наблюденными ⟨(табл. 6)⟩.

Цепь III. С насыщенным раствором по отношению к четвертьнормальному раствору, следовательно, $E$ может быть полностью рассчитана. К ней примыкает также цепь I с однонормальным раствором, в то время как разность между обеими ЭДС

при 20° 21—7,1 = 13,9,

при 45° 37,1—23,1 = 14.

⟨Таблица 5⟩

| Температура, °C | $a$ | $W_2$ | $W_1$ | $E$ | $dE/dT$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 32,2 | — | — | — | 34,5 | — |
| 35 | 7,91 | −1883 | +2107 | 34,8 | 0,101 |
| 40 | 8,08 | −1872 | +2095 | 35,3 | 0,101 |
| 45 | 8,26 | −1859 | +2083 | 35,9 | 0,101 |

⟨Таблица 6⟩

| Температура, °C | $E$ найденное | $E$ вычисленное |
|---|---|---|
| 35 | 35,8 | 34,8 |
| 40 | 36,7 | 35,3 |
| 45 | 37,1 | 35,8 |

⟨Таблица 7⟩

| Температура, °C | $E$ найденное | $E$ вычисленное | $d$ с температурной поправкой |
|---|---|---|---|
| 20 | 7,1 | 9,4 | 8,7 |
| 25 | 10,8 | 13,2 | 12,3 |
| 30 | 16,6 | 17,7 | 16,6 |
| 35 | 22,2 | 21,7 | 20,4 |
| 40 | 22,5 | 22,2 | 20,7 |
| 45 | 23,1 | 22,7 | 21 |

⟨Таблица 8⟩

| Температура, °C | $E$ найденное | $E$ вычисленное |
|---|---|---|
| 20 | 14,2 | 15,6 |
| 25 | 18,5 | 19,3 |
| 30 | 24 | 23,7 |
| 35 | 28,2 | 27,6 |
| 40 | 28,6 | 28 |
| 45 | 28,7 | 28,4 |

То же получается из рассмотрения температуры, причем когда для этой цепи $E = 0$, температура насыщенного раствора также будет нормальной. Для этого достаточно только комбинировать приведенное выше уравнение (3), которое дает изменение концентрации с температурой:

$$\lg \frac{9}{5{,}02} = A \frac{10}{273 \cdot 283},$$

с выражением

$$\lg \frac{9}{7{,}1} = A \left( \frac{1}{273 + x} - \frac{1}{283} \right),$$

откуда $x = 5{,}8°$.

Теперь при этой температуре ЭДС четвертьнормальной цепи, согласно изложенному выше: $E_{5,8} = 0{,}59 \cdot 16{,}2 + 0{,}609 \cdot 5{,}8 = 13{,}1$, и так получается, несмотря на незначительные изменения, которые претерпевает эта разность с температурой ⟨(табл. 7)⟩.

Следовательно, ⟨при этом наблюдается⟩ также весьма удовлетворительное совпадение данных. В то же время оно может быть несколько лучше, если, как в четвертой колонке, принять во внимание, что разность двух цепей, соответственно однонормальной и четвертьнормальной, как в случае концентрационной цепи для разбавленных растворов, пропорциональна абсолютной температуре.

Наконец, допустим, что для цепи II с полунормальным раствором, как того требует теория для такого рода разбавленных растворов, можно вычислить как среднее значение из значений нормального и четвертьнормального растворов, причем получаются значения ⟨(см. табл. 8)⟩.

Таким образом, все данные вычисляются при максимальном отклонении в 2 мВ.

# 17

# ПОНИЖЕНИЕ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ ХЛОРИДА МАГНИЯ ДОБАВЛЕНИЕМ ПОСТОРОННИХ ВЕЩЕСТВ[1]

## ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вслед за обобщающим исследованием важнейших условий, которые существовали при образовании соляных отложений, особенно Стассфуртского месторождения[1*], возникла необходимость исследовать также растворимость преимущественно встречающихся там солей в растворах хлорида магния. Отправным пунктом для проведения такого исследования явилось изучение растворимости в расплавленном хлориде магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. При этом выяснилось, что по значению понижения точки плавления соли можно определить требуемые данные. С другой стороны, это исследование примыкает к работе Левенхерца[2*] по изучению аналогичного явления у глауберовой соли.

## I. ТОЧКА ПЛАВЛЕНИЯ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ И СОСТАВ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ РАСПЛАВА

Основной ⟨для этого раздела⟩ результат взят из работы Вант-Гоффа и Мейергоффера, согласно которой гексагидрат хлорида магния плавится при 116,67° с образованием расплава состава $MgCl_2 \cdot 6{,}18H_2O$ и выпадением в осадок соответствующего количества $MgCl_2 \cdot 4H_2O$. Следует добавить, что указанная выше точка плавления 116,67° обнаруживается лишь тогда, когда имеется значительное количество соли $MgCl_2 \cdot 4H_2O$. Поэтому у $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ перед употреблением была отобрана небольшая часть воды плавления соли и нагревания ее несколько выше температуры плавления. Порядок проведения опытов соответствует методике, описываемой доктором Мейергоффером в этом журнале ⟨Zeitschrift für physikalische Chemie, 1897, Bd. 22, S. 619⟩.

## II. ДОБАВЛЕНИЕ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОНИЖЕНИЯ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ

Как следует из упомянутой выше работы Левенхерца по изучению свойств глауберовой соли, при добавлении посторонних веществ к расплавленному гидрату соли проявляются ⟨те же⟩ закономерности, которые обнаруживаются и при понижении температуры плавления простых

---

[1*] *Van't Hoff J. H., Meyerhoffer W.*— Sitzungsber. kgl. preuss. Akad. Wiss., 1897, S. 69, 137, 159.

[2*] Ztschr. phys. Chem., 1895, Bd. 18, S. 70.

〈Таблица 1〉

| 〈Добавленное количество〉 мочевины ($a$), г | Понижение ($t$) | Молекулярное понижение $(60t \times 124{,}2)/100a$ |
|---|---|---|
| 0,2858 | 0,3007° | 78,4 |

веществ. Так называемое молекулярное понижение точки плавления представляется постоянной, которую таким образом можно было установить для соответствующего вещества. Для такого рода определений следует в первую очередь выбирать органические соединения, так как они, как известно, показывают нормальное понижение температуры плавления. Левенхерц использовал мочевину, гликоколь, тростниковый сахар, формамид и глицерин. Потому и для 〈проведения〉 нашей работы мы прежде всего взяли мочевину.

а. Опыт с мочевиной. Это соединение, хотя и неустойчиво к действию расплавленного гидрата хлорида магния, тем не менее дало при начальных определениях довольно удовлетворительные результаты.

Сначала обозначим добавленное количество мочевины ($a$), а затем — понижение температуры ($t$) и, наконец, определим молекулярное понижение температуры как произведение молекулярного веса добавленного вещества на понижение точки плавления раствора, которая возникает при введении 1 части вещества на 100 частей растворителя. Следует добавить, что для вычисления этого молекулярного понижения должно быть известным количество растворителя. Последнее рассчитывали из общего веса на основании известного ранее состава расплава. Так, например, в одном из опытов общий вес составил 127,09 г, состав (после полного расплавления) оказался $MgCl_2 \cdot 5{,}93H_2O$, следовательно, вычисленное количество расплавленного вещества по 〈формуле〉

$$MgCl_2 \cdot 5{,}93H_2O = 5{,}18x + 4\,(1 - x),$$

〈будет равно〉 $x = 0{,}885$, в соответствии с чем количество расплава

$$0{,}885\ \frac{95{,}4 + 6{,}18 \times 18}{95{,}4 + 5{,}93 \times 18}\ 127{,}09 = 115.$$

〈Опыт〉 № 1: 136,6 г $MgCl_2 \cdot 5{,}94H_2O$

соответствуют $123{,}9MgCl_2 \cdot 6{,}18H_2O$.

〈Результаты приведены в табл. 1〉

При последующей добавке мочевины (всего получается 0,5974 г) величина замеченного в начале 〈опыта〉 понижения, соответствующая ранее установленному значению 0,602 (молекулярное понижение = 75,1), значительно возросла, постепенно достигнув через 2 ч значения 0,748°. Это, видимо, можно объяснить разложением мочевины с поглощением воды.

б. Опыты с глицерином. Это вещество оказалось вполне пригодным: 122,27 г $MgCl_2 \cdot 5{,}89H_2O$ соответствует $108{,}7MgCl_2 \cdot 6{,}18H_2O$.

⟨Таблица 2⟩

| Добавленное количество глицерина ($a$), г | Понижение ($t$) | Молекулярное понижение $92(108,7+0,336)/93,6a$ |
|---|---|---|
| 0,4019 | 0,2923 | 77,8 |
| 0,7289 | 0,5212 | 76,5 |
| 1,1389 | 0,8071 | 76 |

Здесь следует заметить, что глицерин образует эмульсию с маслом, которую применяли с избытком во всех опытах для предотвращения потери воды, и поэтому в следующем ниже опыте масло было заменено парафином [3*] ⟨(табл. 2)⟩.

Количество расплавленной соли, составлявшее вначале 108,7 г, несколько увеличилось за счет воды, содержащейся в глицерине, по уравнению



$$MgCl_2 \cdot 4H_2O + 2{,}18H_2O = MgCl_2 \cdot 6{,}18H_2O,$$

откуда из 2,18 × 18 г воды образуются 206,7 г расплава и, следовательно, $a$-глицерина:

$$a \times 0{,}064 \frac{206{,}7}{2{,}18 \times 18} = 0{,}336a.$$

Таким образом, мы можем принять для молекулярного понижения среднюю величину 76,5.

## III. ОПЫТЫ С ХЛОРИДОМ КАЛИЯ ⟨табл. 3⟩

Здесь определялось лишь максимальное понижение, которое соответственно результату опыта № 1 (0,967°) было найдено равным 0,963°.

Наблюдения прежде всего показали, что ⟨добавка⟩ хлорида вызывает нормальное понижение точки плавления.

Но затем можно из среднего значения максимальной величины 0,965 определить растворимость при соответствующей температуре 116,67° — 0,965° = 115,7°, в то время как для молекулярного понижения при этом обнаруживается подходящий выбор значений. Хотя величина молекулярного понижения колеблется между 77,6 и 74,4, т. е. примерно на 4%, но поскольку речь идет о малозначительной растворимости, то для нашей цели эта разница едва ли принимается во внимание. Мы берем, следовательно, 76 как среднее число и рассчитываем формулу насыщенного раствора: $MgCl_2 \cdot 0{,}026KCl \cdot 6{,}18H_2O$. ⟨При этом⟩ малым изменением количества воды, обусловливаемым поглощением KCl и понижением температуры, видимо, можно пренебречь.

---

[3*] Глицерин при 13,2° имел удельный вес 1,2506, что, по данным Герлаха (*Landolt H.*, *Börnstein K.* Physikalische-chemische Tabellen. B., 1883, S. 230), соответствует содержанию ⟨глицерина в растворе, равному⟩ 93,6%.

⟨Таблица 3⟩

| ⟨Добавленное количество⟩ KCl, (*a*), г | Понижение (*t*) | Молекулярное понижение $(74,6t \times 115)/100a$ |
|---|---|---|
| ⟨Опыт⟩ № 1: 127,09 г $MgCl_2 \cdot 5,93H_2O$ соответствует 115 г $MgCl_2 \cdot 6,18\,H_2O$ | | |
| 0,1488 | 0,1318 | 76 |
| 0,3118 | 0,282 | 77,6 |
| 0,4458 | 0,3975 | 76,5 |
| 0,5563 | 0,494 | 76,2 |
| 0,6895 | 0,611 | 76 |
| 0,8147 | 0,718 | 75,6 |
| 0,9224 | 0,800 | 74,4 |
| 1,0454 | 0,882 | 72,4 |
| 1,1598 | 0,959 | 70,9 |
| 1,4592 (избыток) | 0,967 (максимум) | |
| ⟨Опыт⟩ № 2: 122,67 г $MgCl_2 \cdot 5,83\,H_2O$ соответствуют 106,2 г $MgCl_2 \cdot 6,18\,H_2O$ | | |
| 0,2612 | 0,249 | 75,5 |
| 0,4852 | 0,458 | 74,8 |

## IV. ОПЫТЫ С ХЛОРИДОМ НАТРИЯ ⟨табл. 4⟩

⟨Таблица 4⟩

| ⟨Добавленное количество⟩ NaCl (*a*), г | Понижение (*t*) | Молекулярное понижение $(58,6t \times 127)/100a$ |
|---|---|---|
| ⟨Опыт⟩ № 1: 144 г $MgCl_2 \cdot 5,87\,H_2O$ соответствует 127 г $MgCl_2 \cdot 6,18H_2O$ | | |
| 0,1597 | 0,1678 | 78,2 |
| 0,3359 | 0,3338 | 73,9 |
| 0,4933 | 0,4793 | 72,3 |
| Избыток | 0,509 (максимум) | |
| ⟨Опыт⟩ № 2: 107,53 г $MgCl_2 \cdot 5,93\,H_2O$ соответствуют 97,38 г $MgCl_2 \cdot 6,18\,H_2O$ | | |
| 0,1719 | 0,2296 | 79,1 |

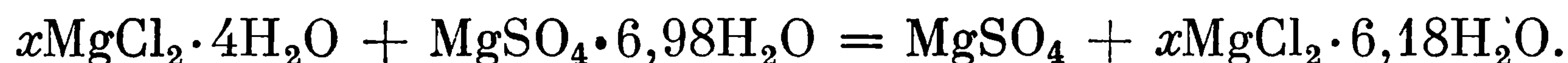
Здесь определялось максимальное понижение и соответственно результату опыта № 1 (0,509°) найдено 0,506°. Также хлористый натрий показывает нормальное понижение точки плавления. Из средней максимальной величины (0,5075) можно вычислить растворимость на основании приведенного выше числа 76 как молекулярного понижения при 116,67° —0,51° = 116,16°, которая выражается следующей формулой: $MgCl_2 \cdot 0,014NaCl \cdot 6,18H_2O$.

## V. ОПЫТЫ С $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ⟨табл. 5⟩

⟨Таблица 5⟩

| ⟨Добавленное количество⟩ $MgSO_4 \cdot 6,983\ H_2O$ ($a$), г | Понижение ($t$) | Молекулярное понижение $246,2t(104,2 + 2,68a)/100a$ |
|---|---|---|
| ⟨Опыт⟩ № 1: 116,08 г $MgCl_2 \cdot 5,91\ H_2O$ соответствуют $(104 + 2,68a)$ г $MgCl_2 \cdot 6,18\ H_2O$ | | |
| 0,8168 | 0,1972 | 63,2 |
| 1,6410 | 0,3729 | 60,8 |
| 2,4072 | 0,5261 | 59,6 |
| ⟨Опыт⟩ № 2: 122,07 г $MgCl_2 \cdot 5,95\ H_2O$ соответствуют $(111,4 + 2,68a)$ г $MgCl_2 \cdot 6,18\ H_2O$ | | |
| 0,7308 | 0,1774 | 67,7 |
| 1,4168 | 0,3176 | 63,6 |
| 2,0891 | 0,4815 | 66,3 |

При расчете расплавленного количества принято, что имеющаяся в сульфате магния вода превращает соответствующее количество $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ в $MgCl_2 \cdot 6,18H_2O$ по уравнению



$$xMgCl_2 \cdot 4H_2O + MgSO_4 \cdot 6,98H_2O = MgSO_4 + xMgCl_2 \cdot 6,18H_2O.$$

Поразительно, что, в то время как ClK и ClNa очень точно показывают нормальное значение 76 для молекулярного понижения, это не наблюдается для сернокислого магния. В последнем случае было также гораздо труднее получить постоянные значения, они оказались несколько зависимыми от скорости проведения опыта и возрастали с ней. Особенно же уменьшает рассматриваемый результат переохлаждение. В последнем опыте этот источник ошибок мы постарались устранить. Можно также предположить, не связано ли это уменьшение молекулярного понижения с полимеризацией в сульфате магния или с начинающимся выпадением в осадок кизерита.

## VI. ОПЫТЫ С $MgSO_4$. ВЫПАДЕНИЕ В ОСАДОК КИЗЕРИТА

При определении максимального понижения в случае сульфата магния было заметно, что эта величина уменьшалась при непрерывном перемешивании, хотя все время происходит частичное расплавление соли и застывание расплава. Это уменьшение было обусловлено выпадением в осадок сульфата магния в форме кизерита; для полного осуществления превращения потребовалось несколько часов. При этом протеканию процесса значительно способствовало частичное застывание расплава. Так, например, оказалось, что понижение 0,432° через 2 $^1/_2$ ч упало до нуля. Следующие числа показывают постепенное повышение точки плавления.

Без добавки сульфата магния: 5,14°.
Концентрация $MgSO_4$ = 0,008509 г-моль на 100 г растворителя:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 4,724° | 4,732° | 4,74° | 4,75° | 4,754°× | 5,14°× |
| 4,862°× | 4,941°× | 5,032°× | 5,124°× | 5,139°× | 5,139°× |

После каждого измерения точки плавления, обозначенного «×», для частичного застывания при этих измерениях на 4—6 мин удаляли нагревательный аппарат, прежде чем хлорид магния снова расплавляли.

В другом опыте раствор после начавшегося выпадения в осадок кизерита с помощью масляной бани доводили до температуры на 1° выше температуры плавления. Спустя 2 $^1/_2$ ч точка плавления повысилась только на 0,035°. Это показывает большое влияние повторного частичного застывания на быстроту выпадения в осадок кизерита. Одновременно тем самым было установлено, что растворимость сульфата магния является лишь преходящей и в конце концов поглощенный сульфат количественно выпадает в осадок, как кизерит. То, что в этом случае речь идет о кизерите, вытекает из того, что $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ уже на холоду переводит ⟨кристаллогидрат⟩ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, последний при температуре чуть выше комнатной превращается в кизерит.

## VII. ОПЫТЫ С СУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Наблюдение полного выпадения в осадок использованного в опыте сульфата магния уже с самого начала делало вероятным, что всякий другой сульфат вызовет соответственное выпадение в осадок кизерита. Подобное ⟨наблюдение⟩ тогда действительно имело место и с сульфатом калия. После того как в течение дня постепенно было внесено около 2 г $K_2SO_4$ в 138,06 г $MgCl_2 \cdot 5{,}93H_2O$ и тем самым было достигнуто понижение температуры плавления на 1,32°, к утру следующего дня эта температура начала постепенно повышаться. Такое повышение продолжалось в течение 5 ч, пока окончательно понижение не уменьшилось до 1,001°, значение, почти полностью соответствующее найденной для хлористого калия величине 0,965°. Следовательно, смешение хлорида магния с сульфатом калия приводит к насыщенному хлоридом калия раствору хлорида магния при выпадении в осадок кизерита.

Следующие числа показывают повышение точки плавления раствора ⟨(табл. 6)⟩.

После каждого измерения понижения точки плавления в этих опытах нагревание смеси на 6—8 мин прекращалось, при этом имело место значительное застывание смеси.

Второй опыт дал следующие результаты ⟨(табл. 7)⟩.

Понижение 1,295° (скорректированное), следовательно, после пятикратного охлаждения по 10 мин упало до 0,988° (KCl 0,965°). После добавки 0,4г KCl точка плавления осталась неизмененной (4,295°), из чего следует, что здесь речь идет о растворе, насыщенном KCl.

⟨Таблица 6⟩

| Время | Точка плавления, °C [4*, 5*] | Время | Точка плавления, °C [4*] |
|---|---|---|---|
| Без добавки сульфата калия | 4,977 | 4 ч 15 мин | 3,937 |
| 1 ч 15 мин | 3,707 | 5 ч | 3,971 |
| 1 ч 45 мин | 3,772 | 5 ч 30 мин | 4,000 |
| 2 ч 15 мин | 3,814 | 6 ч | 4,013 |
| 3 ч | 3,876 | 6 ч 45 мин | 4,011 |
| 3 ч 30 мин | 3,911 | | |

⟨Таблица 7⟩

| ⟨Раствор⟩ | Точка плавления раствора, °C |
|---|---|
| Без добавки сульфата калия | 5,248 |
| Добавка 0,1997 г $K_2SO_4$ | 5,02 |
| Добавка 1,408 г $K_2SO_4$ (не полностью растворился) | 4 |
| После повторного частичного застывания | 4,296 |

При таких обстоятельствах определение молекулярного понижения для сульфата калия, точно так же как и для сульфата магния, не совсем надежно, так как сульфат может выпасть в осадок уже во время опыта. Потому приводимые ниже числа табл. 8 необходимо сопроводить примечанием, что вследствие очень медленного растворения сульфата калия исключительно трудно добиться его полного растворения.

Полученное вначале молекулярное понижение (в среднем 230) точно соответствует, следовательно, трехкратной величине молекулярного понижения 76. Этому явлению можно дать два объяснения.

Прежде всего, $K_2SO_4$ распадается на три иона. Во-вторых, при взаимодействии с $MgCl_2$ он превратился в 2KCl и $MgSO_4$. Последнее, однако, менее вероятно, так как найденное молекулярное понижение не отвечает точно сумме, обусловленный понижением в соответствии со свойствами солей, 2KCl и $MgSO_4$, входящих в смесь.

Следующие числа, которые отвечают осуществлению обеих возможностей, получены путем графической интерполяции ⟨(табл. 9)⟩.

Следует лишь упомянуть, что из-за возможного в обоих случаях выпадения в осадок кизерита и большего различия между скоростями растворения у $K_2SO_4$ и $MgSO_4$ точное сравнение этих данных довольно затруднительно.

---

4* Эти величины измерены непосредственно по шкале Бекмана. Во всех опытах наблюдаемые величины понижения точки плавления из-за ртути, находившейся в верхнем сосуде в виде специальных нитей, скорректированы по таблице.

5* *Grutzmacher C.*— Ztschr. Glasinstrumenindustrie, 1896, Bd. 5, S. 9.

⟨Таблица 8⟩

| ⟨Добавленное количество⟩ $K_2SO_4$ ($a$), г | Понижение ($t$) | Молекулярное понижение $174{,}3\, t \times 109{,}9/100a$ |
|---|---|---|
| ⟨Опыт⟩ № 1: 117,88 г $MgCl_2 \cdot 6{,}00\ H_2O$ соответствуют 109,9 г $MgCl_2 \cdot 6{,}104\ H_2O$ | | |
| 0,2064 | 0,2484 | 230,5 |
| 0,2667 | 0,3221 | 231,3 |
| 0,4064 | 0,4894 | 230,6 |
| 0,7235 | 0,8565 | 226,7 |
| 1,1717 | 1,338 | 218,6 |
| 1,6010 | 1,397 | |
| ⟨Опыт⟩ № 2: 135,96 г $MgCl_2 \cdot 5{,}91\ H_2O$ соответствуют 122 г $MgCl_2 \cdot 6{,}18\ H_2O$ | | |
| 0,3300 | 0,3569 | 229,9 |
| 0,6633 | 0,6944 | 222,6 |
| 0,9380 | 0,9690 | 219,7 |
| ⟨Опыт⟩ № 3: 125,92 г $MgCl_2 \cdot 5{,}99 H_2O$ соответствуют 116,9 г $MgCl_2 \cdot 6{,}18\ H_2O$ | | |
| 0,1305 | 0,1511 | 236 |

⟨Таблица 9⟩

| ⟨Количество⟩ г-моль добавленного вещества на 100 г растворителя | $K_2SO_4$ | 3KCl | $2KCl + MgSO_4$ |
|---|---|---|---|
| 0,003 | 226,4 | $3 \times 75{,}5 = 226{,}5$ | $151 + 65{,}3 = 216{,}3$ |
| 0,005 | 221,4 | $3 \times 75{,}5 = 226{,}5$ | $151 + 64 = 215$ |

## VIII. ОПЫТЫ С КАИНИТОМ

Из наблюдений ⟨над свойствами смесей⟩ с сульфатом магния и хлоридом калия можно было с довольно большой уверенностью предвидеть существование соответствующих явлений для каинита ($MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$).

В следующем опыте каинит в небольших количествах, примерно 0,5 г, прибавлялся к раствору до тех пор, пока наблюдалось повышение точки плавления, вызванное выпадением в осадок кизерита. Затем термометр был вынут из раствора, так что сосуд со ртутью погрузился прямо в масляный слой, и аппарат поместили в масляную баню, температура которой была на 10° ниже температуры плавления. При этом началось медленное застывание ⟨смеси⟩. Спустя два часа приготовили раствор для повторного измерения точки плавления таким образом, что застывшая масса осторожным нагреванием снова расплавилась.

〈Таблица 10〉

| Точка плавления * | Понижение $t°$ | Скорректированное понижение |
|---|---|---|
| Без добавки каинита 4,951 | — | — |
| Наибольшее наблюдавшееся понижение 3,660 | 1,291 | 1,34 |
| После застывания 4,02 | 0,931 | 0,966 |

Примечание. Приведенные точки плавления измерены по шкале Бекмана.

〈Таблица 11〉

| Добавленное количество каинита ($a$), г | Понижение $t$ | Количество растворителя, г | Молекулярное понижение $242{,}7t(116{,}2+1{,}06a)/100a$ |
|---|---|---|---|
| Опыт № 1〉: 130,7 г $MgCl_2 \cdot 5{,}89\ H_2O$ соответствуют 116,2 г $MgCl_2 \cdot 6{,}18\ H_2O$ | | | |
| 0,55 | 0,2584 | 116,8 | 133,1 |
| 1,0571 | 0,4991 | 117,3 | 134,4 |
| 1,6236 | 0,7326 | 117,9 | 129,1 |
| 2,0864 | 0,9122 | 118,4 | 125,6 |
| 2,5686 | 1,076 | 118,9 | 120,9 |
| 3,1169 | 1,247 | 119,5 | 115,69 } 84,4 |
| 3,6899 | 1,413 | 120,1 | 111,6 } 84,4 |
| 〈Опыт № 2〉: 137,07 г $MgCl_2 \cdot 5{,}91\ H_2O$ соответствуют 122,9 г $MgCl_2 \cdot 6{,}18\ H_2O$ | | | |
| 0,54 | 0,248 | 123,5 | 137,6 |
| 1,0549 | 0,4794 | 124 | 136,8 |
| 1,5522 | 0,6995 | 124,6 | 136,2 |
| 2,0466 | 0,8884 | 125,1 | 131,7 |
| 2,6458 | 1,098 | 125,7 | 126,6 80,7 |
| 3,2047 | 1,245 | 126,3 | 119 80,7 |

Табл. 〈10〉 содержит соответствующие числа.

Конечная величина 0,966° полностью отвечает найденной для хлорида калия (0,965°), сообразно с чем и взаимодействие хлорида магния с каинитом приводит к раствору хлорида магния, насыщенному хлоридом калия при выпадении в осадок кизерита 〈табл. 11, 12〉. Состав каинита $MgSO_4 \cdot 0{,}962\ KCl \cdot 0{,}0175\ MgCl_2 \cdot 2{,}71H_2O$.

Согласно приведенным выше данным, молекулярное понижение, по-видимому, уменьшается с увеличением концентрации каинита и его величина приближается к числам 84,3 и 80,7, найденным при окончательно прибавленных количествах к значению 76, обнаруженному для хлорида калия.

В табл. 〈12〉 сравниваются результаты, полученные, с одной стороны, для каинита, с другой — для хлорида калия и сульфата магния.

Определение молекулярного понижения у сульфата магния и каинита значительно облегчается вследствие их быстрого растворения в растворе хлорида магния. Хлорид калия, хлорид натрия и особенно сульфат калия,

⟨Таблица 12⟩

| ⟨Количество⟩ г-моль добавленного вещества на 100 г растворителя | KCl | $MgSO_4$ | $0{,}962KCl+MgSO_4$ | Каинит |
|---|---|---|---|---|
| 0,003 | 75,5 | 65,3 | 72,6+65,3 = 137,9 | 135,2 |
| 0,005 | 75,5 | 64 | 72,6+64 = 136,6 | 133,6 |

наоборот, растворяются очень медленно. Поэтому необходимо непрерывное перемешивание в течение одного или нескольких часов для того, чтобы эти соли полностью растворить. Необходимо еще отметить, что горькая соль и каинит являются единственными из упомянутых выше веществ, которые содержат кристаллизационную воду. Поэтому, вероятно, их быстрое растворение в растворе хлорида магния следует приписать действию кристаллизационной воды.

## IX. ОПЫТЫ С $MgBr_2 \cdot 6H_2O$

Для проверки результатов исследования в заключение проведена еще одна серия ⟨опытов⟩ с бромидом магния ⟨табл. 13⟩.

⟨Таблица 13⟩

| Добавленное количество магния *a*, г | Понижение *t* | Молекулярное понижение |
|---|---|---|
| ⟨Опыт⟩ № 1: 136,93 г $MgCl_2 \cdot 5{,}94\ H_2O$ соответствуют 124,5 г $MgCl_2 \cdot 6{,}18\ H_2O$. Состав бромида магния $MgBr_2 \cdot 6{,}56\ H_2O$ (молекулярный вес 302,5) | | |
| 0,5926 | 0,0403 | 25,5 |
| 1,8361 | 0,1214 | 24,8 |
| ⟨Опыт⟩ № 2: 136,64 г $MgCl_2 \cdot 5{,}94\ H_2O$ соответствуют 124,2 г $MgCl_2 \cdot 6{,}18\ H_2O$. Состав бромида магния $MgBr_2 \cdot 6{,}54\ H_2O$ (молекулярный вес 302,1) | | |
| 2,3469 | 0,1344 | 21,5 |

Значительно более низкое молекулярное понижение, вероятно, отвечает изоморфному выпадению в осадок бромида и хлорида.

## ВЫВОДЫ

В качестве главного результата выявляется следующее.

1. Молекулярное понижение в расплавленном гексагидрате хлорида магния равно 76.
2. KCl показывает то же молекулярное понижение — 76.
3. Насыщенный раствор KCl в $MgCl_2 \cdot 6{,}18H_2O$ отвечает при 116° формуле $MgCl_2 \cdot 0{,}026KCl \cdot 6{,}18H_2O$.

4. NaCl показывает нормальное значение 76.

5. Насыщенный раствор NaCl в $MgCl_2 \cdot 6{,}18H_2O$ отвечает при 116° формуле $MgCl_2 \cdot 0{,}014NaCl \cdot 6{,}18H_2O$.

6. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ вначале очень легко растворяется в расплавленном хлориде магния, но потом выпадает в осадок почти количественно в виде кизерита.

7. $K_2SO_4$ показывает вначале трехкратное нормальное значение ⟨понижения⟩, но потом выпадает в осадок кизерит и остается раствор, насыщенный KCl.

8. Количество каинита в растворе соответствует сумме ⟨количеств⟩ $MgSO_4$ и KCl.

---

# 18

# О ЗАКОНЕ РАЗБАВЛЕНИЯ ДЛЯ СОЛЕЙ[1]

Найденное Рудольфи соотношение между молекулярной электропроводностью и концентрацией

$$k = \frac{(\lambda_v/\lambda_\infty)^2}{(1-\lambda_v/\lambda_\infty)\sqrt{v}},$$

которое для солей и сильно диссоциированных кислот применимо вместо выражения Оствальда:

$$k = \frac{(\lambda_v/\lambda_\infty)^2}{(1-\lambda_v/\lambda_\infty)v},$$

вызвало, пожалуй, у некоторых вопрос о физическом смысле соответствующего соотношения, если его не рассматривать как чисто эмпирическое. Относительно этого я хотел бы заметить, ни в коей мере не уменьшая значение результатов Рудольфи, что функция Рудольфи, несколько преобразованная, может получить очень простое объяснение.

Это особенно сильно заметно, если в выражении Оствальда принять во внимание, что $\lambda_v/\lambda_\infty$ — концентрация ионов $(C_j)$, $\dfrac{1-\lambda_v/\lambda_\infty}{v}$ — концентрация неразложившейся соли $(C_s)$, в результате чего выражение Оствальда, как известно, можно представить как

$$C_j^2/C_s = \text{const}.$$

Если теперь выражение Рудольфи изменить на

$$\frac{(\lambda_v/\lambda_\infty)^{3/2}}{(1-\lambda_v/\lambda_\infty)\sqrt{v}} = k, \quad \text{следовательно,} \quad \text{const} = \frac{(\lambda_v/\lambda_\infty)^3}{(1-\lambda_v/\lambda_\infty)^2 v},$$

это соответствует $C_j^3/C_s^2 = \text{const}$ ⟨где $k$ записано как const⟩.

Хотя физический смысл этого соотношения и в настоящее время еще не окончательно ясен, но с его помощью возможно, пожалуй, было бы, с одной стороны, найти более простое выражение, с другой — получить для него несколько лучшее соответствие экспериментальным данным. Ведь при сравнении констант Рудольфи бросается в глаза (правда, как он и сам замечает), что они в общем несколько увеличиваются (в 90 из 117 таблиц). Рудольфи (весьма правдоподобно) приписывает это малым пограничным значениям величин электропроводности. Такое увеличение константы с помощью предложенного мной преобразования изменения, будет уменьшено или совсем исключено.

Это прежде всего доказывается табл. ⟨1⟩ для нитрата серебра.

⟨Таблица 1⟩

| $v$ | $\lambda_v/\lambda_\infty$ | $k_R$ | $k_r$ | $v$ | $\lambda_v/\lambda_\infty$ | $k_R$ | $k_H$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ⟨Опыт⟩ № 1: $T = 25°$ | | | | ⟨Опыт⟩ № 3 $T = 60°$ | | | |
| 16 | 0,8283 | 1 | 1,11 | 128 | 0,9335 | 1,16 | 1,20 |
| 32 | 0,8748 | 1,08 | 1,16 | 256 | 0,9522 | 1,16 | 1,21 |
| 64 | 0,8993 | 0,96 | 1,06 | 512 | 0,9643 | 1,15 | 1,17 |
| 128 | 0,9262 | 1,03 | 1,07 | ⟨Опыт⟩ № 4: $T = 30°$ | | | |
| 256 | 0,9467 | 1,05 | 1,08 | 16 | 0,8267 | 0,99 | 1,08 |
| 512 | 0,9619 | 1,07 | 1,09 | 32 | 0,8777 | 1,12 | 1,19 |
| ⟨Опыт⟩ № 2: $T = 40°$ | | | | 64 | 0,9004 | 1,02 | 1,07 |
| 16 | 0,8322 | 1,03 | 1,13 | 128 | 0,9259 | 1,02 | 1,06 |
| 32 | 0,8831 | 1,18 | 1,25 | 256 | 0,9484 | 1,09 | 1,12 |
| 64 | 0,9045 | 1,07 | 1,13 | 512 | 0,9652 | 1,19 | 1,20 |
| 128 | 0,9278 | 1,05 | 1,10 | ⟨Опыт⟩ № 5: $T = 50°$ | | | |
| 256 | 0,9523 | 1,19 | 1,22 | 16 | 0,8383 | 1,09 | 1,19 |
| 512 | 0,9647 | 1,27 | 1,19 | 32 | 0,8859 | 1,22 | 1,29 |
| ⟨Опыт⟩ № 3 $T = 60°$ | | | | 62 | 0,9093 | 1,14 | 1,19 |
| 16 | 0,8411 | 1,11 | 1,21 | 128 | 0,9276 | 1,06 | 1,09 |
| 32 | 0,8806 | 1,15 | 1,22 | 256 | 0,9548 | 1,27 | 1,29 |
| 64 | 0,9094 | 1,14 | 1,20 | 512 | 0,9647 | 1,17 | 1,19 |

В общем отклонения от средней величины $k$ соответственно составляют ⟨данные табл. 2⟩.

⟨Таблица 2⟩

| ⟨Температура опыта⟩, °C | ⟨По данным⟩ Рудольфи | ⟨По данным⟩ Вант-Гоффа | ⟨Температура опыта⟩, °C | ⟨По данным⟩ Рудольфи | ⟨По данным⟩ Вант-Гоффа |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 | 0,032 | 0,03 | 30 | 0,062 | 0,025 |
| 40 | 0,082 | 0,05 | 50 | 0,062 | 0,056 |
| 60 | 0,013 | 0,012 | | | |

Для упрощенной формулы они закономерно оказались несколько меньшими.

⟨В табл. 3⟩ приводятся результаты пересчета ⟨$k$⟩ для всех двухионных веществ с учетом средних отклонений ($A$).

Следовательно, при анализе сопоставленных 71 случая наблюдается в 39 лучшее ⟨,чем у Рудольфи,⟩ совпадение, а в 13 — тоже хорошее соответствие⟨расчетных и экспериментальных величин⟩. Все это оказывается

⟨Таблица 3⟩

| $v$ | $HCl$ | | $ClO_4H$ | | $HBr$ | | $HI$ | | $HSCN$ | | $ClO_3H$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 4,36 | 4,66 | 4,54 | 4,84 | 5,55 | 5,86 | 5,4 | 5,71 | 4,74 | 5,04 | 4,47 | 4,79 |
| 4 | 4,45 | 4,67 | 4,83 | 5,05 | 6,34 | 6,57 | 5,84 | 6,07 | 4,81 | 5,03 | 4,28 | 4,5 |
| 8 | 5,13 | 5,29 | 5,19 | 5,35 | 6,38 | 6,55 | 5,73 | 5,9 | 4,75 | 4,91 | 4,11 | 4,27 |
| 16 | 5,13 | 5,24 | 5,48 | 5,6 | 6,82 | 6,94 | 6,32 | 6,44 | 4,94 | 5,06 | 4,23 | 4,35 |
| $A$ | 0,36 | 0,35 | 0,32 | 0,26 | 0,36 | 0,31 | 0,26 | 0,23 | 0,07 | 0,05 | | |

| $v$ | $BrO_3H$ | | $KF$ | | $NaO_3Cl$ | | $C_{10}H_7SO_3Na$ | | $C_9H_{11}SO_3Na$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 32 | 1,37 | 1,45 | 1,63 | 1,71 | 1,47 | 1,55 | 1,05 | 1,13 | 1,08 | 1,13 | 4,41 | 4,49 |
| 64 | 1,38 | 1,44 | 1,72 | 1,78 | 1,59 | 1,65 | 1,07 | 1,13 | 0,97 | 1,02 | 4,47 | 4,53 |
| 128 | 1,58 | 1,62 | 1,95 | 1,99 | 1,77 | 1,81 | 1,33 | 1,37 | 1,34 | 1,38 | — | — |
| $A$ | 0,09 | 0,08 | 0,12 | 0,11 | 0,11 | 0,09 | 0,12 | 0,11 | 0,12 | 0,14 | 0,12 | 0,12 |

| $v$ | $C_6H_5SO_3Li$ | | $C_{10}H_7SO_3Li$ | | $ClO_4Na$ | | $NaBr$ | | $NaI$ | | $AsO_2Na$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 32 | 1,07 | 1,14 | 0,96 | 1,03 | 1,45 | 1,53 | 1,43 | 1,51 | 1,24 | 1,32 | 0,62 | 0,69 |
| 64 | 1,11 | 1,16 | 1,14 | 1,2 | 1,53 | 1,59 | 1,42 | 1,48 | 1,28 | 1,34 | 0,64 | 0,69 |
| 128 | 1,36 | 1,4 | 1,25 | 1,29 | 1,66 | 1,7 | 1,56 | 1,6 | 1,38 | 1,42 | 0,69 | 0,73 |
| $A$ | 0,12 | 0,11 | 0,1 | 0,1 | 0,08 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,03 | 0,02 |

| $v$ | $C_9H_{11}SO_3K$ | | $C_6H_4Na_2SO_4K$ | | $CH_3SO_4Na$ | | $C_3H_7SO_4Na$ | | $C_6H_5SO_3Na$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 32 | 1,39 | 1,47 | 1,5 | 1,58 | 1,41 | 1,49 | 1,12 | 1,19 | 1,12 | 1,2 |
| 64 | 1,57 | 1,63 | 1,62 | 1,68 | 1,5 | 1,56 | 1,12 | 1,18 | 1,16 | 1,22 |
| 128 | 1,68 | 1,72 | 1,76 | 1,8 | 1,69 | 1,73 | 1,14 | 1,18 | 1,38 | 1,42 |
| $A$ | 0,1 | 0,09 | 0,09 | 0,08 | 0,1 | 0,09 | 0,09 | 0,04 | 0,11 | 0,09 |

⟨Таблица 3 (продолжение)⟩

| $v$ | $ClO_3K_{18}$ | | $ClO_3K_{50,8}$ | | $ClO_3K_{82}$ | | $ClO_3K_{99,4}$ | | $NO_3Na_{18}$ | | $NO_3Na_{50,8}$ | | $NO_3Na_{82}$ | | $NO_3Na_{99,4}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,11 | 1,39 | — | — | 0,83 | 1,11 |
| 2 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,44 | 1,68 | 1,19 | 1,42 | 0,92 | 1,13 | 0,83 | 1,03 |
| 4 | 1,5 | 1,68 | 1,29 | 1,47 | 1,01 | 1,18 | 0,86 | 1,02 | 1,41 | 1,59 | 1,25 | 1,43 | 0,97 | 1,14 | 0,9 | 1,06 |
| 8 | 1,4 | 1,54 | 1,33 | 1,47 | 1,01 | 1,14 | 0,93 | 1,06 | 1,48 | 1,62 | 1,27 | 1,41 | 1 | 1,13 | 0,9 | 1,02 |
| 16 | 1,42 | 1,54 | 1,38 | 1,48 | 1,04 | 1,14 | 0,88 | 0,98 | 1,63 | 1,74 | 1,28 | 1,38 | 1,08 | 1,18 | 0,91 | 1,01 |
| 32 | 1,42 | 1,5 | 1,36 | 1,44 | 1 | 1,07 | 0,84 | 0,91 | 1,69 | 1,77 | 1,44 | 1,52 | 1 | 1,07 | 0,88 | 1 |
| 64 | 1,52 | 1,58 | 1,4 | 1,46 | 1,03 | 1,08 | 0,99 | 1,06 | 1,74 | 1,8 | | | 1 | 1,05 | — | — |
| $A$ | 0,05 | 0,05 | 0,03 | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,05 | 0,05 | 0,14 | 0,07 | 0,07 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |

| $v$ | LiCl | | IK | | $^1/_2\, MgSO_4$ | | $^1/_2\, ZnSO_4$ | | $^1/_2\, CuSO_4$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,97 | 1,24 | — | — | — | — | — | — | 0,047 | 0,098 |
| 2 | 1,05 | 1,27 | — | — | 0,071 | 0,127 | — | — | 0,48 | 0,093 |
| 10 | 1,04 | 1,16 | 2,01 | 2,14 | 0,082 | 0,122 | 0,062 | 0,097 | 0,056 | 0,09 |
| 20 | 0,98 | 1,07 | 2,03 | 2,13 | 0,081 | 0,114 | 0,067 | 0,098 | 0,055 | 0,083 |
| 33,3 | 0,95 | 1,02 | 1,92 | 2 | 0,085 | 0,114 | 0,071 | 0,098 | — | — |
| 100 | 0,88 | 0,92 | 1,98 | 2,03 | — | — | 0,083 | 0,103 | — | — |
| 166,7 | — | — | 2,14 | 2,18 | — | — | — | — | — | — |
| $A$ | 0,04 | 0,11 | 0,06 | 0,06 | 0,004 | 0,005 | 0,006 | 0,002 | 0,004 | 0,004 |

| $v$ | KCl | | $KClO_3$ | | $KNO_3$ | | NaCl | | $NaNO_3$ | | $NH_4Cl$ | | $K_2C_2H_3O_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | | | 1,42 | 1,73 | — | — | — | — | 1,07 | 1,35 |
| 2 | | | 1,19 | 1,43 | | | 1,46 | 1,7 | 1,41 | 1,63 | — | — | 1,24 | 1,47 |
| 10 | 1,68 | 1,81 | 1,15 | 1,27 | 1,57 | 1,7 | 1,42 | 1,55 | 1,37 | 1,5 | 1,55 | 1,68 | 1,3 | 1,43 |
| 20 | 1,61 | 1,71 | 1,19 | 1,28 | 1,42 | 1,52 | 1,35 | 1,44 | 1,4 | 1,5 | 1,56 | 1,66 | 1,3 | 1,39 |
| 33,3 | 1,59 | 1,67 | 1,23 | 1,31 | 1,93 | 2,01 | 1,33 | 1,41 | 1,4 | 1,48 | 1,52 | 1,6 | 1,27 | 1,35 |
| 100 | 1,54 | 1,58 | 1,21 | 1,26 | 1,43 | 1,48 | 1,39 | 1,44 | 1,24 | 1,29 | 1,47 | 1,52 | 1,19 | 1,24 |
| 166,7 | 1,56 | 1,6 | 1,18 | 1,21 | 2,09 | 2,13 | 1,41 | 1,45 | 1,25 | 1,29 | 1,47 | 1,51 | 1,25 | 1,29 |
| 500 | 1,61 | 1,63 | 1,09 | 1,11 | 1,46 | 1,48 | 1,5 | 1,52 | 1,23 | 1,25 | 1,46 | 1,48 | 1,32 | 1,34 |
| 1 000 | 1,54 | 1,56 | 1,05 | 1,05 | 1,47 | 1,5 | 1,61 | 1,63 | 1,25 | 1,26 | 1,47 | 1,49 | 1,18 | 1,2 |
| 1 667 | 1,61 | 1,62 | 1,06 | 1,07 | 1,81 | 1,82 | | | 1,21 | 1,22 | 1,6 | 1,61 | 1,11 | 1,12 |
| 5 000 | | | 1,04 | 1,05 | 2,12 | 2,13 | 1,26 | 1,27 | 1,5 | 1,51 | 1,53 | 1,54 | — | — |
| 10 000 | 1,5 | 1,51 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,03 | 1,03 |
| 16 667 | 1,86 | 1,86 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,9 | 0,91 |
| 30 000 | | | | | | | | | 1,45 | 1,45 | | | | |
| $A$ | 0,06 | 0,08 | 0,06 | 0,1 | 0,26 | 0,24 | 0,07 | 0,11 | 0,09 | 0,12 | 0,04 | 0,06 | 0,1 | 0,13 |

⟨Таблица 3 (окончание)⟩

| $v$ | $HCl_{18}$ | | $HCl_{50}$ | | $HCl_{80}$ | | $HCl_{100}$ | | $KCl_{18}$ | | $KCl_{50,3}$ | | $KCl_{82}$ | | $KCl_{99,4}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | | | | | | | | | 1,81 | 2,11 | 1,64 | 1,96 | 1,53 | 1,84 |
| 2 | 4,11 | 4,41 | 3,81 | 4,1 | 3,96 | 4,26 | 3,84 | 4,13 | 2,22 | 2,49 | 1,74 | 1,99 | 1,59 | 1,84 | 1,58 | 1,83 |
| 4 | 4,63 | 4,87 | 3,91 | 4,13 | 4,13 | 4,35 | 3,98 | 4,2 | 2,03 | 2,23 | 1,61 | 1,8 | 1,54 | 1,73 | 1,6 | 1,79 |
| 8 | 4,28 | 4,43 | 3,76 | 3,92 | 4,01 | 4,17 | 3,77 | 3,93 | 1,95 | 2,1 | 1,55 | 1,69 | 1,53 | 1,67 | 1,62 | 1,76 |
| 16 | 4,6 | 4,72 | 3,81 | 3,93 | 4,29 | 4,41 | 3,76 | 3,88 | 1,83 | 1,94 | 1,67 | 1,78 | 1,49 | 1,59 | 1,81 | 1,92 |
| 32 | 5,21 | 5,29 | 3,99 | 4,07 | 4,88 | 4,96 | 4,26 | 4,34 | 1,79 | 1,87 | 1,53 | 1,61 | 1,46 | 1,54 | 1,82 | 1,9 |
| 64 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,66 | 1,72 | 1,58 | 1,65 | 1,9 | 1,96 | 1,72 | 1,78 |
| 128 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,85 | 1,89 | — | — | — | — | — | — |
| $A$ | 0,29 | 0,27 | 0,08 | 0,08 | 0,26 | 0,2 | 0,15 | 0,15 | 0,14 | 0,21 | 0,08 | 0,15 | 0,1 | 0,14 | 0,1 | 0,05 |

| $v$ | $NO_3K_{18}$ | | $NO_3K_{50,3}$ | | $NO_3K_{82}$ | | $NO_3K_{99,8}$ | | $SO_4Mg_{18}$ | | $SO_4Mg_{50,3}$ | | $SO_4Mg_{82}$ | | $SO_4Mg_{99,3}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 1,39 | 1,63 | 1,1 | 1,32 | 1,02 | 1,23 | 1,04 | 1,23 | — | — | — | — | 0,054 | 0,11 | 0,051 | 0,105 |
| 4 | 1,48 | 1,67 | 1,14 | 1,31 | 1,13 | 1,31 | 1,01 | 1,18 | 0,096 | 0,162 | 0,073 | 0,13 | 0,59 | 0,11 | 0,058 | 0,108 |
| 8 | 1,54 | 1,68 | 1,17 | 1,3 | 1,32 | 1,32 | 1,04 | 1,17 | 0,1 | 0,156 | 0,08 | 0,131 | 0,06 | 0,104 | 0,59 | 0,102 |
| 16 | 1,61 | 1,72 | 1,16 | 1,26 | 1,15 | 1,25 | 1,09 | 1,19 | 1,103 | 0,151 | 0,078 | 0,12 | 0,065 | 0,103 | 0,06 | 0,097 |
| 32 | 1,74 | 1,82 | 1,2 | 1,28 | 1,15 | 1,23 | 1,17 | 1,25 | 0,111 | 0,151 | 0,08 | 0,116 | 0,066 | 0,099 | 0,065 | 0,097 |
| 64 | 1,82 | 1,88 | 1,4 | 1,46 | 1,11 | 1,22 | 1,18 | 1,24 | 0,124 | 0,158 | 0,091 | 0,121 | 0,079 | 0,108 | 0,07 | 0,097 |
| $A$ | 0,13 | 0,08 | 0,07 | 0,04 | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,03 | 0,009 | 0,004 | 0,005 | 0,006 | 0,006 | 0,004 | 0,004 | 0,004 |

| $v$ | $KBr_{18}$ | | $KBr_{50,3}$ | | $KBr_{82}$ | | $KBr_{99,4}$ | | $NaCl_{18}$ | | $NaCl_{50,1}$ | | $NaCl_{82}$ | | $NaCl_{90,5}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | | | 1,9 | 2,23 | 1,57 | 1,89 | 1,64 | 1,96 | 1,57 | 1,88 | 1,32 | 1,62 | 1,18 | 1,47 | 1,18 | 1,47 |
| 2 | 2,17 | 2,44 | 1,73 | 1,98 | 1,48 | 1,72 | 1,56 | 1,8 | 1,62 | 1,87 | 1,39 | 1,63 | 1,2 | 1,43 | 1,25 | 1,48 |
| 4 | 2,35 | 2,55 | 1,59 | 1,78 | 1,39 | 1,57 | 1,65 | 1,84 | 1,54 | 1,71 | 1,34 | 1,52 | 1,29 | 1,47 | 1,33 | 1,51 |
| 8 | 2,13 | 2,28 | 1,55 | 1,69 | 1,35 | 1,49 | 1,69 | 1,83 | 1,46 | 1,6 | 1,31 | 1,45 | 1,33 | 1,5 | 1,28 | 1,42 |
| 16 | 2,27 | 2,38 | 1,38 | 1,48 | 1,32 | 1,42 | 1,6 | 1,71 | 1,3 | 1,4 | 1,23 | 1,33 | 1,78 | 1,89 | 1,19 | 1,29 |
| 32 | 2,33 | 2,41 | 1,3 | 1,38 | 1,22 | 1,3 | 1,57 | 1,65 | 1,35 | 1,43 | 1,43 | 1,42 | 1,83 | 1,91 | 1,18 | 1,23 |
| 64 | 2,66 | 2,72 | 1,3 | 1,35 | 1,27 | 1,33 | 1,78 | 1,84 | 1,32 | 1,38 | 1,36 | 1,46 | 2,01 | 2,07 | 1,17 | 1,23 |
| 128 | 2,5 | 2,54 | 1,64 | 1,68 | 1,14 | 1,18 | — | — | 1,6 | 1,64 | 1,52 | 1,56 | 2,97 | 3,01 | — | — |
| 256 | — | — | — | — | 1,58 | 1,61 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| $A$ | 0,14 | 0,11 | 0,17 | 0,23 | 0,12 | 0,18 | 0,05 | 0,07 | 0,11 | 0,16 | 0,05 | 0,08 | 0,45 | 0,38 | 0,05 | 0,1 |

еще несколько благоприятнее, если учесть, что определенные мной константы немного выше и, следовательно, процентное отклонение в 13 случаях будет меньшим, чем для обычных результатов. Вряд ли можно объяснить также это улучшение лишь несколько меньшими предельными значениями электропроводности.

# 19
# ГИПС И АНГИДРИТ[1]

В этом сообщении обобщены результаты условий, при которых образуется природный ангидрит. В силу ряда причин этот цикл работ постепенно превратился в довольно обобщенное исследование гипса и его превращений, а также его двух важнейших технических форм — строительного гипса и эстрихгипса [1*]. В соответствии с постепенно возраставшей трудностью задачи исследование было разделено на четыре части, предметом которых являлись соответственно исследования полугидрата сульфата кальция и строительного гипса, растворимого ангидрита, мертвообожженного гипса и, наконец, эстрихгипса. Собранный таким образом материал, объединенный единой темой, и представлен здесь в несколько измененной форме.

## А. ПОЛУГИДРАТ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ И СТРОИТЕЛЬНЫЙ ГИПС

Гидрат сульфата кальция, который в последующем изложении из-за своей формулы $(CaSO_4)_2 \cdot H_2O$ или $(CaSO_4) \cdot {}^1/_2H_2O$ обозначается как полугидрат, был открыт Джонсоном [2*] в виде ромбического кристаллического осадка удельного веса 2,753—2,761 [3*] в паровом котле, работавшем под давлением в две атмосферы (и соответственно 121°). Хоппе-Зейлер [4*] получил эту модификацию, нагревая гипс с водой в запаянной трубке при 140—150°, и нашел, что такое превращение происходит под воздействием раствора поваренной соли уже при температуре 125—130°. Это подтверждает давние указания Розе [5*]. Ле Шателье [6*] обнаружил, что продажный строительный гипс по своему составу соответствует полугидрату и его приготовление при так называемой варке гипса основано на лежащей при 128° точке перехода гипса в полугидрат. Мариньяк [7*] и Эрленмейер [8*] позднее отметили относительно высокую растворимость этого полугидрата (0,9—1,2% $CaSO_4$), которая во много раз превосходит растворимость гипса (0,205% при 18°). Ле Шателье связывает с этим явления затвердевания, сначала образуется пересыщенный гипсом раствор полугидрата, из которого затем и выпадает в осадок гипс.

---

1* Sitzungsber. Kgl. preuss. Akad. Wiss., 1900, S. 559; 1901, S. 570, 1140; 1903, 249.
2* *Johnston J.*— Philos. Mag., 1837, vol. 107. Сводку литературы о гипсе и его бедных водой формах привел Фатер. См.: *Vater H.* Sitzungsber. kgl. preuss. Akad. Wiss., 1900, S. 269.
3* *Johnston J.*— Amer. J. Sci. and Arts. Ser. 2, 1848, vol. 5, p. 112.
4* Poggendorf's Ann., 1866, Bd. 127, S. 161.
5* Ibid., 1854, Bd. 93, S. 606.
6* Recherches experimentales sur la constitution des ciments hydraliques, P., 1887, p. 6; C. r. Acad. Sci., 1893, t. 96, p. 1668.
7* Arch. Sci. phys. natur., 1877, t. 58, p. 120.
8* Math.-phys. Klasse Kgl. Bayer Akad., 1872, Bd. 2, S. 269.

Для того чтобы иметь возможность всесторонне познакомиться с условиями, при которых происходит взаимное превращение гипса и полугидрата, мы определяли максимальное давление пара кристаллизационной воды при равновесии



$$2CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow (CaSO_4)_2 \cdot H_2O + H_2O \text{ пар}$$

и в первую очередь прослеживали ход образования хорошо сформировавшегося полугидрата.

Опираясь на метод Хоппе-Зейлера — обработки природного гипса раствором поваренной соли в запаянной трубке, нашли, что даже простое кипячение с полунасыщенным раствором поваренной соли быстро переводит осаждающийся гипс в полугидрат, кристаллы которого выпадают на дно колбы и хорошо различимы под микроскопом. Поскольку при охлаждении может происходить обратное превращение полугидрата в гипс, а удаление поваренной соли спиртом при определенном разбавлении требует ряда предосторожностей, ⟨мы⟩ предпочли ⟨использовать⟩ в качестве обезвоживающего средства азотную кислоту, 50 мл которой (удельный вес 1,4) нагревали несколько часов с 20 г осажденного гипса, пока наблюдение под микроскопом не показало ⟨его⟩ полного превращения ⟨в полугидрат⟩.

После отсасывания и промывки сначала 50%-ным, а затем абсолютным спиртом и сушки (или отсасывания и прямой сушки) мы получили продукт с теоретическим содержанием влаги 6,2%.

## I. ДАВЛЕНИЕ ПАРА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В ГИПСЕ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОЛУГИДРАТА

Когда занялись определением максимального давления пара кристаллизационной воды в гипсе, то уже были известны многие опыты в этом направлении. Результаты этих опытов отнюдь не обнадеживали исследователей.

Прехт и Краут [9*] обнаружили при 100° постепенно поднимающееся давление пара (за 14 ч до 519 мм). Они вообще сомневаются в возможности наступления ⟨при этой реакции⟩ отчетливо выраженного максимального давления.

Лескер [10*] при 20° находит значения, которые изменяются от 2,8 до 12 мм и, следовательно, совершенно ненадежны, в то время как при 100° после шестидневных опытов все еще наблюдались колебания между 670 и 710 мм.

Ле Шателье отмечал до этого, что при 110° максимальное давление паров гипса равно одной атмосфере, но добавлял, что из-за большой продолжительности опыта он отказался от точного установления давления паров. Затем он обнаруживает при 128° точку перехода гипса с образованием полугидрата. Из этого можно сделать вывод, что при такой темпера-

[9*] Ann. Chem. und Pharm., 1875, Bd. 178, S. 129.

[10*] *Lescoeur J.* Recherches sur la dissociation des hydrates salines. P., 1888, p. 115.

туре максимальное давление пара гипса достигает давления пара насыщенного раствора гипса, т. е. примерно такого давления, которого достигают водяные пары при той же температуре.

В заключение следует еще упомянуть об опыте, проведенном господином Доннаном, который показывает, что при использовании обычных методов определение давления пара вряд ли осуществимо. При работе же с тензиметром Бремера—Фровейна при 72° были получены нижеследующие результаты:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Время, дн. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Давление пара, мм | 175 | 176,8 | 182,5 | 190,9 | 205 | 225,2 | 238,3 |
| Время, дн. | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 16 |
| Давление пара, мм | 244,3 | 245,6 | 245,8 | 243,5 | 237,3 | 234,3 | 229,3 |
| Время, дн. | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 24 | 25 |
| Давление пара, мм | 225,2 | 223,4 | 218,7 | 216,3 | 213,8 | 207,8 | 205,6 |
| Время, дн. | 26 | 28 | 32 | 33 | 34 | 38 | 41 |
| Давление пара, мм | 202,5 | 201,8 | 194,8 | 192,8 | 192,4 | 190,5 | 186,3 |
| Время, дн. | 42 | 43 | 45 | 46 | 47 | | |
| Давление пара, мм | 187,3 | 188,3 | 186,1 | 186,3 | 186,3 | | |

Итак, вначале давление пара у гипса повышается почти до давления пара воды (254,3 мм), оказывается спустя 11 дней постоянным (246 мм), но затем снова падает и, наконец, устанавливается спустя полтора месяца, видимо, снова постоянным без гарантии, однако, что при этом достигнута конечная величина. Необходимо заметить, что применяемый частично обезвоженный при 80—90° (12% влаги) осажденный гипс по природе не представляет собой строго определенного комплекса, о чем еще будет речь впереди.

Из этого опыта следует, что трудности определения искомого максимального давления во многом обусловлены медленностью установления равновесия. Кроме того, надо отметить, что существует зависимость между запаздыванием в установлении равновесия и составом растворенных веществ, благодаря чему мы в состоянии предвидеть, в каких случаях могут обнаруживаться подобные явления. Они, оказывается, в общем в большой степени усиливаются с ростом основности кислот и валентности металлов [11*], например, ⟨при переходе⟩ от хлоридов к сульфатам, боратам и силикатам, точно также от калия к кальцию, двухвалентным соединениям железа и торию; кристаллизационная вода играет при этом роль соли типа хлорида магния или сульфата натрия.

В качестве общего средства для ускорения установления равновесия мы использовали измельчение и тщательное перемешивание ⟨веществ⟩, а также изучение их превращений. Мы применяли также водный раствор, который может находиться в равновесии с обеими различно гидратированными солевыми формами. В качестве такого раствора была избрана

11* *Van't Hoff J. H.* Formation de l'anhydryte naturelle.— Arch. Neerl., 1901, t. 6, p. 471.

сначала разбавленная серная кислота и найдена концентрация, при которой она не обезвоживала гипс и не превращала полугидрат в гипс. Затем из данных Ренью определялось давление паров этой кислоты, а также гипса. Серная кислота разной концентрации в течение некоторого времени находилась в соприкосновении с мариенгласом [2]. Концентрированные кислоты его довольно быстро обезвоживали с заметным помутнением, а в разбавленных кислотах мариенглас оставался прозрачным. Спустя несколько дней, однако, даже и разбавленные кислоты обнаруживают тенденцию к обезвоживанию и так мариенглас становится непрозрачным.

Для того чтобы установить искомую предельную концентрацию, концентрированную кислоту взбалтывали при 25° с осажденным гипсом и одновременно разбавленную кислоту, которая ⟨уже⟩ не действовала больше на мариенглас, взбалтывали с частично обезвоженным строительным гипсом. Ежедневный анализ показал в первом случае постепенное уменьшение концентрации, а в последнем — ее увеличение; однако и на этом пути ⟨даже⟩ после длительного времени ⟨экспериментирования⟩ не удалось получить удовлетворительного результата.

В третьей серии ⟨опытов⟩ растворы серной кислоты разной концентрации смешивались с небольшим количеством раствора хлорида кальция (0,0042 г $CaCl_2$ в 1 мл) и затем спустя некоторое время исследовали образовавшийся сульфат кальция под микроскопом. Хотя при этом в разбавленных кислотах появлялся гипс, который с увеличением концентрации кислоты (главным образом за счет ее повышения вязкости) выпадал в осадок преимущественно в виде зеркальных кристаллических форм, в то время как из концентрированных кислот выделялись полугидрат и ангидрит. Однако и здесь четкость конечных результатов оставляла желать лучшего. Потому у нас нет уверенности, соответствует ли выпавшая в осадок вначале форма искомому состоянию равновесия.

Причиной этих неудач с самого начала показалась нам слабая растворимость гипса в выбранных растворах серной кислоты, так как она, очевидно, затрудняет установление равновесия. Действительно, результаты оказались значительно благоприятнее при применении жидкостей, которые лучше растворяют гипс, чем растворы электролитов, которые не содержат общего с гипсом иона. Сначала мы тогда использовали азотную кислоту, которая уже потому была наиболее подходящей жидкостью, что строительный гипс при взаимодействии с ней (достаточно разбавленной) значительно быстрее затвердевал, чем ⟨при взаимодействии⟩ с водой, а также позволял определять искомую предельную концентрацию, как минимум при 50° спустя не очень значительный отрезок времени.

При смешении кислоты состава $HNO_3 \cdot 2{,}76\ H_2O$ с полугидратом и небольшим количеством гипса концентрация кислоты за десять дней увеличивалась до $HNO_3 \cdot 2{,}33\ H_2O$, в то время как у более концентрированного раствора кислоты $HNO_3 \cdot 1{,}43\ H_2O$ она падала за то же время до $HNO_3 \cdot 2{,}42\ H_2O$. Поскольку пары влажной азотной кислоты разъедали резиновые пробки у цилиндрических трубок, в которых осуществлялось смешивание гипса с кислотой, мы использовали вместо резиновых пробок перевернутые колоколообразные воронки, которые точно закрывали таким

образом трубки, и к тому же через них достаточно далеко проходила лопасть мешалки.

Если таким образом достигалось ускоренное наступление равновесия, то все же при применении азотной кислоты не хватало данных для обнаружения давления пара. Но оно определялось по-другому, при использовании вместо азотной кислоты подходящих растворов солей.

### а. Температура 101,5°, при которой давление пара кристаллизационной воды в гипсе достигает одной атмосферы (температура кипения гипса)

Уже из ранее упомянутых определений Лескера и Ле Шателье вероятно, что при температуре немного выше 100° давление пара кристаллизационной воды в гипсе достигнет одной атмосферы. Но эти авторы не смогли точно установить, что же это за температура. Напротив, при использовании растворов поваренной соли был тотчас получен четкий результат.

Мы начали эти опыты с раствором хлорида магния, который, по имеющимся сведениям, мог превращаться при температуре около 120°. Однако вскоре выяснилось, что так же в кипящем при 110° растворе хлорида магния образуется из осаждающегося гипса полугидрат, кристаллы которого легко различимы под микроскопом. Аналогично ведет себя насыщенный раствор поваренной соли, кипящий при 107°, а при постепенном разбавлении ⟨нам⟩ удалось наблюдать образование полугидрата еще при кипении (при 103°). Поскольку этого не происходит в кипящей воде, то искомая температура лежит между 100—103° , т. е., при применении соответствующих условий, в области применимости точного метода, разработанного Бекманом.

В цилиндрический сосуд с вплавленной платиновой проволочкой было внесено около 10—15 г битого стекла, чтобы достигнуть равномерного кипения. Сосуд прикреплялся примерно на 2 см выше толстой асбестовой плиты, которая нагревалась горелкой Бунзена, и был окружен стеклянной рубашкой, покрытой асбестом. В качестве верхнего затвора была взята перфорированная асбестовая плита. Сосуд был соединен с маленьким холодильником и через корковую пробку погружен максимально глубоко в жидкость термометр.

Пользуясь таким методом ⟨изучения⟩ кипения, мы исходили из принципа, что добавка хлорида натрия в кипящей воде в присутствии гипса обусловливает прежде всего примерно пропорциональное количеству хлорида натрия повышение точки кипения. Затем, однако, при обезвоживании гипса наблюдается установление постоянного равновесия до полного превращения в полугидрат; аналогичное явление можно ожидать при той же температуре, если, наоборот, работают с концентрированным раствором соли и полугидрата при постепенном добавлении воды.

Прежде всего следует сообщить результат наблюдения с увеличивающимся количеством хлорида натрия с использованием 20 г воды и 10 г гипса ⟨(табл. 1)⟩.

⟨Таблица 1⟩

| Количество хлорида натрия, г | Температура кипения (исправленная для 758,8 мм барометрического давления), °С | Количество хлорида натрия, г | Температура кипения (исправленная для 758,8 мм барометрического давления), °С |
|---|---|---|---|
| 0 | 99,95 | 2 | 101,85 |
| 1 | 100,95 | 2,8 | 103,05 |
| 1,5 | 101,71 (падает затем до 101,45) | 3,3 | 103,85 |
| 1,7 | 101,63 (падает затем до 101,45) | | |

Ожидаемое установление постоянного равновесия наступает, таким образом, при 101,45°, причем вычисления также показывают, что количество добавляемого хлорида натрия во время этого периода соответствует постоянной температуре кипения взятого количества гипса.

При разбавлении полученного концентрированного раствора соли это явление наблюдалось при такой же температуре ⟨(табл. 2)⟩.

⟨Таблица 2⟩

| Количество добавленной воды, мл | Точка кипения (исправленная для 758,8 мм барометрического давления), °С | Количество добавленной воды, мл | Точка кипения (исправленная для 758,8 мм барометрического давления), °С |
|---|---|---|---|
| — | 102,65 | 13 | 101,45 |
| 1 | 102,45 | 15 | 101,45 |
| 2 1/2 | 102,23 | 16 | 101,45 |
| 3 1/2 | 101,95 | 17 | 101,43 |
| 7 | 101,81 | 20 | 101,15 |
| 9 | 101,65 | 23 | 100,85 |
| 11 | 101,53 | | |

Барометрическое давление в опыте составляло 758,8 мм; это и есть искомое максимальное давление пара при температуре 101,45°.

### б. Давление пара кристаллизационной воды гипса ниже 101,45°

Определение точки кипения при низком давлении. В первую очередь мы определяли по описанному выше методу кипения при малом давлении упругость пара кристаллизационной воды гипса при ⟨довольно⟩ низких температурах.

При давлении 238,4 мм вначале была определена точка кипения раствора поваренной соли в присутствии гипса, после добавки некоторого количества поваренной соли точка кипения была снова определена при том же давлении. Совершенно так же, как и в описанном выше проведенном при атмосферном давлении опыте, точка кипения сначала повышается с 70,4 до 77,9°, чтобы затем уменьшиться до 77,1° и наконец остаться постоянной.

При давлении 319,8 мм точка кипения повышается с 75,35 до 83,55° и затем падает до 82,75°, наконец она вновь оказывается постоянной.

Для того чтобы работать при уменьшенном давлении, был использован упомянутый аппарат Бекмана. Сосуд для кипения был герметически соединен резиновым шлангом с длинным водяным холодильником, верхний конец которого был связан прочной согнутой под прямым углом стеклянной трубкой с наибольшей прочной стеклянной бутылью, к которой, в свою очередь, присоединялись водяной насос и ртутный манометр.

Подходящий манометр можно изготовить из простой стеклянной трубки, погруженной в чашку, наполненную ртутью, верхний конец которой вакуумным шлангом соединен с насосом. Поскольку жидкость пенится и очень неравномерно кипит, следует нагревать ⟨ее⟩ осторожно.

Определение давления пара при разной температуре. После того как давление пара кристаллизационной воды стало известным при двух температурах (101,45 и 77,1°), можно было вычислить величину давления пара также при других температурах, пользуясь формулой (вывод которой будет приведен в дальнейшем)

$$\lg(P/P_W) = A/T + B,$$

где $P$ — давление пара кристаллизационной воды гипса, $P_W$ — максимальное давление водяного пара при той же температуре $T$ (в абсолютной шкале). Опираясь на эти данные, теперь успешно провели определения давления пара от низкой до обычной температуры.

Опыты по определению температуры кипения затруднены при низких температурах. Хлорид натрия применять трудно, так как его насыщенный раствор может обезвоживать гипс только свыше 76°. Гораздо эффективнее оказывается хлорид магния, однако ожидаемое здесь неравномерное кипение, которое и при более концентрированном растворе хлорида натрия было значительной помехой, побудило нас прежде всего провести определение (которое оказалось успешным в тензиметре Фровейна—Бремера) мелкоизмельченной смеси осажденного гипса и полугидрата, смоченного концентрированным раствором хлорида магния.

При 50°, используя смесь, смоченную насыщенным раствором хлорида магния при обыкновенной температуре, удалось довольно легко определить давление паров, применяя ртуть в качестве манометрической жидкости. Установленное равновесие через семь дней оказалось постоянным и соответствовало (после проведения коррекции по воздуху)

| После | 1 | 3 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 дн |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 39 | 44,5 | 46,5 | 48 | 49,5 | 49,5 | 49,5 | 49,5 | 49,5 мм рт. ст. |

При 25° для экономии времени взятые растворы хлорида магния были приготовлены еще несколько тщательнее и потому сначала смешивали растворы хлорида магния различной концентрации с гипсом и полугидратом. Микроскопический анализ показал, что раствор $MgCl_2 \cdot 11{,}2\ H_2O$ после трехдневного взаимодействия переводит полугидрат в гипс; напро-

тив, раствор $MgCl_2 \cdot 10{,}8\ H_2O$ в то же самое время превращает гипс в полугидрат. В качестве смачивающей жидкости применялся раствор промежуточной концентрации и при использовании масла в качестве жидкости для измерения давления пара сравнивали его с давлением пара насыщенного раствора хлорида магния. В течение четырех дней наступало равновесие, ⟨приводим⟩ (исправленные значения давления):

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| После | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 дн |
| | 20,5 | 20,5 | 20 | 20 | 20 мм ст. масла |

Из удельного веса масла ($d_4^{25} = 0{,}092$), ртути ($d_4^{25} = 13{,}5936$) и максимального давления пара насыщенного раствора хлорида магния (по данным Эйлера — 7,76) получается величина давления 9,1 мм при 25°.

Для получения более точных результатов мы считаем необходимым добавить еще величину давления при комнатной температуре (17°), к которой приходит после долгого стояния и использованный при 50° ртутный тензиметр, и использованный при 25° масляный тензиметр. В первом случае получается исправленная величина 4,99 мм, в последнем (6,5 мм масла = 0,43 мм избыточного давления ртути; 4,61 мм — вычисленное давление пара насыщенного раствора хлорида магния) — 5,04 мм.

### в. Термодинамическое отношение между давлением пара и температурой

Как известно, максимальное давление пара, если к давлению пара приложимы законы для разбавленных газов, связано с температурой при помощи следующего отношения:

$$d \ln P/dT = q/2T^2,$$

причем, если речь идет о воде

$$d \ln P_W/dT = q_W/2T^2, \qquad (1)$$

⟨где⟩ $q_W$ означает скрытую теплоту испарения для 18 кг. При применении этого отношения для гипса

$$d \ln P/dT = q_g/2T^2, \qquad (2)$$

$q_g$ означает скрытую теплоту испарения для 18 кг кристаллизационной воды из гипса.

Путем вычитания (1) из (2) получается

$$\frac{d \ln (P/P_W)}{dT} = \frac{q_g - q_W}{2T^2} = \frac{q}{2T^2}, \qquad (3)$$

где $q_W$ — обозначает тепло, которое развивается, если 18 кг воды с полугидратом превращаются в гипс.

Если величина $q$ принимается в первом приближении постоянной, то получается после интегрирования

$$\lg (P/P_W) = -q/2T + \text{const}, \qquad (4)$$

или

$$\lg P = \lg P_W + A - B/T,$$

откуда

$$q = 4{,}605\ B. \tag{5}$$

Эта формула дает возможность распространить наши определения и на другие еще не исследованные температуры. Если мы возьмем за основу расчет

$$T = 273 + 101{,}45; \quad P = 758{,}8; \quad P_W = 800{,}4;$$
$$T = 273 + 25; \quad P = 9{,}1; \quad P_W = 23{,}52,$$

то получим

$$\lg P = \lg P_W + 1{,}493 - 567{,}7/T \tag{6}$$

для давления пара кристаллизационной воды при $T$ и

$$q = 4{,}605 \cdot 567{,}7 = 2614.$$

Величину $q$ нельзя непосредственно сравнивать с аналогичной величиной, которую Томсен[12*] получил как значение теплоты гидратации обезвоженного при 120° гипса, так как при этом не был получен наш полугидрат.

Необходимо, однако, добавить, что для 18 кг воды нами была найдена теплота гидратации, равная 2370, тогда как Гесс приводит ⟨значение⟩ 2960.

Если мы сравним далее вычисленные с найденными величинами давления пара в миллиметрах ртутного столба, то получается следующее ⟨(табл. 3)⟩.

⟨Таблица 3⟩[3]

| Температура ($T$–273), °С | Найденное давление пара, мм рт. ст. | Вычисленное давление пара, мм рт. ст. | Наблюдатель |
|---|---|---|---|
| 17 | 4,99 | 4,94 | Армстронг |
| 20 | 2,8—12 | 6,24 | Лескер |
| 25 | 9,6 | (9,1) | Вейгерт |
| 25 | 9,1 | 9,1 | Армстронг |
| 48,8 | 45,4 | 46,4 | Вейгерт |
| 50 | 49,5 | 49,96 | Армстронг |
| 60 | 89,5 | 91,4 | Вейгерт |
| 72 | 179,8 | 179 | Вейгерт |
| 77,1 | 238,5 | 234,8 | Армстронг |
| 82,75 | 319,8 | 312,8 | Армстронг |
| 100 | 670—716 | 710,8 | Лескер |
| 101,45 | 758,8 | (758,8) | Армстронг |

⟨Таблица 4⟩

| Температура, °С | Давление пара, мм | Температура, °С | Давление пара, мм |
|---|---|---|---|
| 0 | 1,17 | 55 | 68 |
| 5 | 1,84 | 60 | 91,4 |
| 10 | 2,78 | 65 | 121,6 |
| 15 | 4,21 | 70 | 160,7 |
| 20 | 6,24 | 75 | 210,2 |
| 25 | 9,1 | 80 | 272,4 |
| 30 | 12,7 | 85 | 349,4 |
| 35 | 18,7 | 90 | 446,3 |
| 40 | 26,3 | 95 | 564,8 |
| 45 | 36,4 | 100 | 710,8 |
| 50 | 50 | 105 | 887,8 |
| | | 110 | 1104 |

[12*] *Thomsen J.* Thermochemische Untersuchungen. Leipzig, 1883, Bd. 3, S. 248.

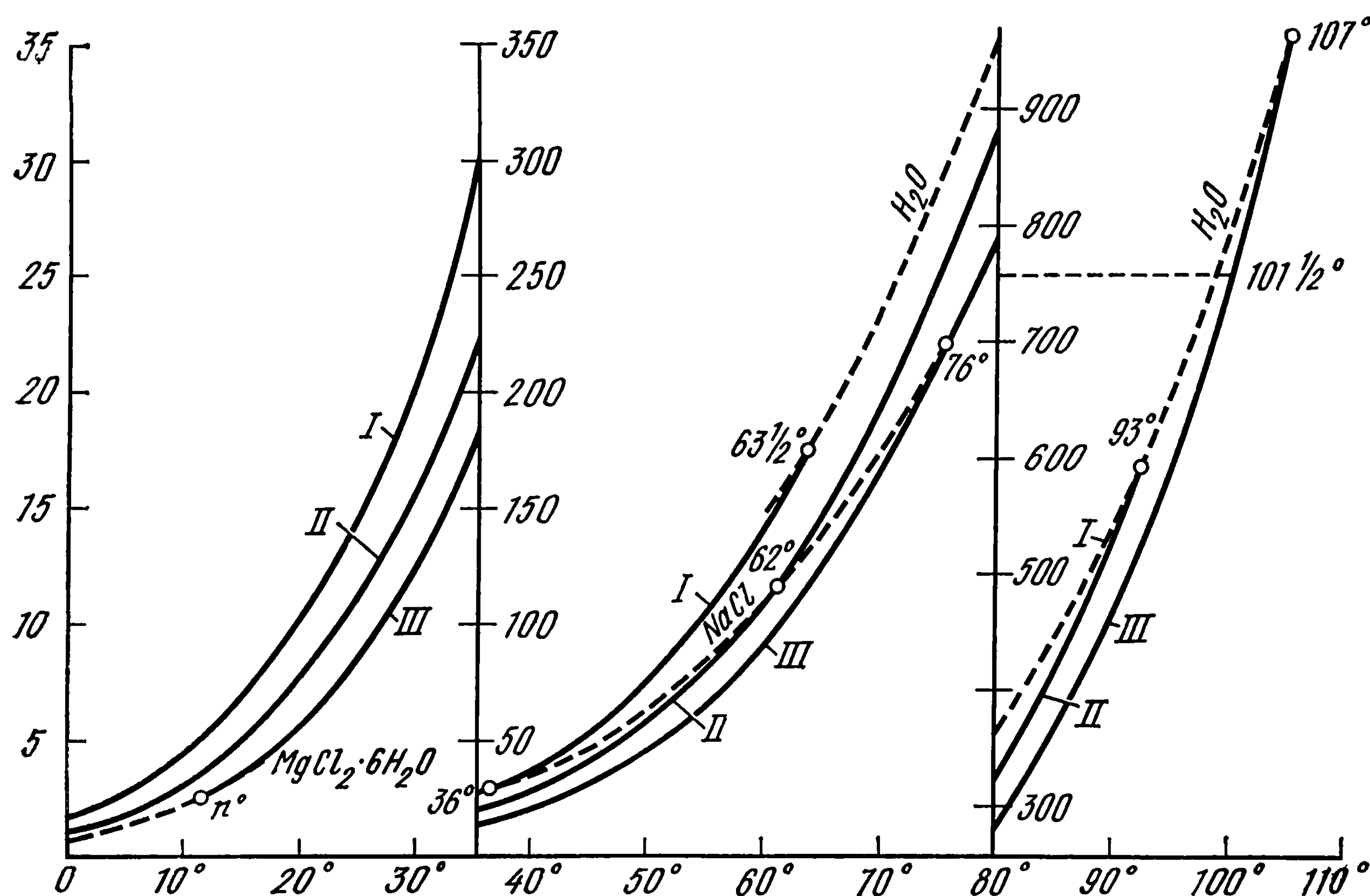



Рис. 1

Итак, вычисленные значения находятся внутри указанных Лескером границ, причем наблюдается полное совпадение с вычисленными данными при 17 и 50°, отклонения, наблюдаемые в опытах по кипячению при пониженном давлении (77,1 и 82,75°), обусловлены, пожалуй, неравномерным кипением и также выпадают из описанных ниже проведенных Вейгертом определений, результаты которых также приведены здесь. Следовательно, мы хотим более детального обоснования найденных значений давления пара и пытаемся сопоставить таким образом полученные значения с увеличением температуры на 5° ⟨(табл. 4)⟩. Эти данные представлены на рис. 1 тремя кривыми: *I* (для ангидрита), *II* (для растворимого ангидрита) и *III* (для полугидрата) в трех интервалах температур: первый от 0 до 35°, второй — от 35 до 80°, третий — от 80 до 110° С.

## II. ТОЧКА ПЕРЕХОДА ГИПСА

### а. Точка перехода чистого гипса при 107° в закрытом сосуде при 970 мм давления

Прямым следствием приведенной формулы (6) является то, что при температуре, заданной отношением $1{,}493 = 567{,}7/T$, следовательно, $T - 273 = 107{,}2$, также $P = P_W$.

Это значит, что при той же температуре максимальные значения давления пара для гипса и воды равны, как это показывает и рис. 1. Но эта температура (107,2°), при которой гипс очень мало растворяется в воде, имеет еще и другое значение. При этой температуре давление пара кристал-

лизационной воды начинает превышать давление пара насыщенного раствора гипса, т. е. при этой температуре кристаллизационная вода в запаянной трубке выделяется, как жидкость, гипс же, частично плавясь, превращается в полугидрат и воду. Эта температура ныне определена непосредственно с помощью дилатометра, причем соответствующее превращение, согласно результатам измерения удельного веса, должно сопровождаться увеличением объема.

Поскольку при искомой температуре давление пара кристаллизационной воды составляет немногим более одной атмосферы, дилатометр заполнялся увлажненной смесью гипса и приготовленного при 128° полугидрата с ртутью, уровень которой в капиллярах был столь высок, что достигалось избыточное давление около половины атмосферы. Поскольку капилляр вначале опыта был запаян, при нагревании свыше 100° вследствие расширения давление достигало примерно трех атмосфер.

При превращении гипса можно было ожидать повторно наблюдавшихся запаздываний ⟨наступления равновесия⟩. Поэтому равновесие наблюдалось впервые при температуре значительно выше 107°, точнее, при 120°. После того как сопутствующее ему расширение полностью закончилось, количество гипса при обыкновенной температуре уменьшилось примерно вполовину, после этого мы начали исследование свыше 100°, понижая температуру каждый раз на один градус.

Таким образом, было найдено: при 107,75° уровень ртути повышается на 6 мм в час, при 106,75° — падает на 2 мм в час; следовательно, искомая температура действительно лежит около 107°. Поскольку эта температура может рассматриваться как точка плавления гипса, гипс относится к тем телам, точка плавления которых (107°) лежит выше точки кипения (101,5°). Температура 128°, при которой, согласно Ле Шателье [13*], гипс поглощает большое количество тепла, соответствующее количеству тепла при технической «варке» гипса, является точкой плавления, повышенной вследствие замедления процесса более чем на 20°.

Своеобразный, до сих пор еще не подчеркнутый, однако содержащийся в предложенных данных результат превращения гипса в полугидрат при 107° отражается в кривых растворимости гипса. Как известно, растворимость гипса вначале мало изменяется с температурой, увеличиваясь с 0,178% при 0° до 0,216% при 37°, затем падает ⟨при повышении температуры⟩ до 100° до начальной величины 0,18%. Как было ранее доказано, это изменение растворимости связано с аналогичным изменением тепла, поглощенного при растворении. Значение тепла вначале положительно, а затем при 37,5°, перейдя через нуль, становится отрицательным. Оказывается, что и этот факт связан с еще до сих пор не изученным образованием полугидрата. Обнаруживается внезапное разкое уменьшение после 107° растворимости; насыщенный раствор при 119,7° содержит лишь 0,1007%.

---

[13*] Recherches experimentales sur la constitution des ciments hydraliques. P., 1887, p. 9.

### б. Образование[14*] полугидрата из сульфата кальция при низкой температуре (понижение точки плавления гипса)

При современном знании давления пара кристаллизационной воды в гипсе имеется полная возможность тщательно рассмотреть условия возникновения полугидрата и уже в проведенных ранее наблюдениях обнаружить важные экспериментальные результаты.

Образование полугидрата в присутствии хлорида натрия. Поскольку давление пара растворов хлорида натрия хорошо известно, можно вычислить температуру, при которой гипс превращается в полугидрат.

Если речь идет только о гипсе и хлориде натрия, то следует принимать во внимание давление пара насыщенного раствора хлорида натрия и, исходя из соответствующей температуры, при которой это давление пара будет ниже максимального давления пара кристаллизационной воды в гипсе, наблюдать, как хлорид натрия будет превращать гипс в полугидрат. Следующие данные ⟨о давлении пара⟩ в миллиметрах ртутного столба ⟨(табл. 5)⟩ позволяют сделать вывод о протекании этого превращения.

⟨Таблица 5⟩

| Температура, °C | Давление пара кристаллизационной воды в гипсе, мм | Давление пара насыщенного раствора, мм |
|---|---|---|
| 75 | 210,2 | 214 |
| 80 | 272,4 | 263,3 |

⟨Таблица 6⟩

| Температура, °C | Давление пара кристаллизационной воды в гипсе, мм | Давление пара раствора, мм |
|---|---|---|
| 90 | 446,3 | 462 |
| 95 | 564,8 | 556,7 |

Итак, давление пара кристаллизационной воды, начиная приблизительно с 76° ⟨см.⟩ (рис. 1), превышает давление пара насыщенного раствора хлорида натрия. В соответствии с этим мы нашли, что еще при 77° хлорид натрия способствует превращению гипса в полугидрат. Если речь идет о растворах хлорида натрия определенной концентрации, то температуру образования полугидрата можно определить точно таким же образом, и это находит свое предполагаемое подтверждение в уже имеющихся данных по растворимости.

Мы приводим сначала давления пара для 20%-ного раствора хлорида натрия[15*] (20 частей хлорида натрия на 100 частей воды) (табл. 6).

Равенство давления пара наступает, следовательно, примерно при 93,3°. Это вывод наглядно подтверждается определениями растворимости, проведенными Тильденом и Шенстоном[16*]:

| Температура, °C | 20 | 44 | 67 | 85 | 101 | 130 | 165 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ⟨Растворимость⟩, % | 0,823 | 0,833 | 0,832 | 0,823 | 0,682 | 0,392 | 0,25 |

14* *Boyer-Guillon.*— Ann. Conserv. Arts et Mèt., 1900, t. 2, p. 187.
15* *Nicol.*— Philos. Mag., 1862, vol. 22, p. 502.
16* Proc. Roy. Soc., 1884/1885, vol. 38, p. 338.

Весьма заметен здесь на кривой растворимости, вначале идущей почти горизонтально, излом выше 85° при резком падении растворимости, который обусловлен образованием полугидрата, наблюдавшийся нами в действительности при 95° в 20%-ном растворе хлорида натрия.

Кроме того, нами были также привлечены результаты определений Кусто [17*] давления пара морской воды (3 $^1/_2$ %-ный раствор хлорида натрия). Ниже ⟨в табл. 7⟩ приводятся данные давления пара.

⟨Таблица 7⟩

| Температура, °С | Давление пара кристаллизационной воды в гипсе, мм | Давление пара раствора NaCl [18*], мм |
|---|---|---|
| 100 | 710 | 744 |
| 105 | 887,8 | 887,4 |

Также и здесь ожидаемое около 105° превращение соответствует излому на кривой растворимости. Растворимость гипса в 3 $^1/_2$%-ном растворе хлорида натрия вначале постоянна — 0,52%, но затем выше 100° она начинает резко снижаться:

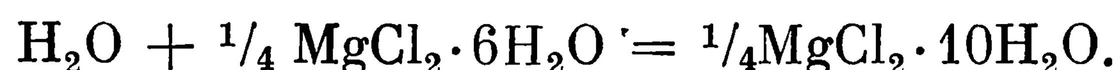
| Температура, °С | 103 | 105,8 | 105,15 |
|---|---|---|---|
| % $CaSO_4$ | 0,5 | 0,477 | 0,432 |

Образование полугидрата в присутствии хлорида магния. В то время как хлорид натрия снижает температуру образования полугидрата примерно до 76°, хлорид магния в этом отношении оказывает значительно более сильное влияние и даже делает возможным образование полугидрата при обычной температуре.

Давление пара насыщенного раствора хлорида магния ($P$), которое при 25° равно 7,76 мм, может быть ниже этой температуры прослежено на основании формулы

$$d \ln (P/P_W)/dT = q/2T^2,$$

где $P$ — максимальное давление водяного пара, $q$ — теплота, возникновение которой означает, что хлорид магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) растворяется в 18 кг воды до образования насыщенного раствора. Поскольку, согласно ⟨данным⟩ Томсена, теплота растворения составляет для килограмм-моля 2950 кал и насыщенный раствор при 20° имеет состав $MgCl_2 \cdot 10H_2O$, насыщение определяется по уравнению



$$H_2O + {}^1/_4\, MgCl_2 \cdot 6H_2O = {}^1/_4 MgCl_2 \cdot 10H_2O.$$

[17*] Ann. mines. Ser. 5, 1854, t. 5, p. 80.
[18*] *Wüllner A.*— Poggendorf's Ann., 1858, Bd. 103, S. 529; *Тамман Г.*— Мемуары СПб академии наук, 1887, т. 35, № 9 (на фр. яз).

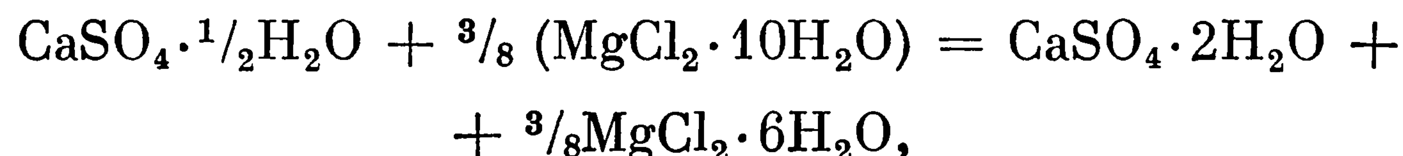
И, следовательно, $q = 737$. В предположении постоянного значения $q$ получим

$$\ln (P/P_W) = -737/2T + \mathrm{const},$$

причем константа определяется посредством данных для 25°, $T = 298$; $P = 7{,}76$ и $P_W = 23{,}52$, следовательно,

$$\lg P = \lg P_W + 0{,}055 - 160{,}1/T.$$

В соответствии с этим превращение должно состояться примерно при 11° (см. рис. 1). В полном согласии с этим мы нашли, что при 25° хлорид магния еще способствует образованию полугидрата и что даже еще при 17° давление пара кристаллизационной воды в гипсе на 0,43 мм превышает давление пара насыщенного раствора хлорида магния. При 10°, однако, правда только спустя недели, полугидрат смешивается с насыщенным раствором хлорида магния в соответствии с уравнением



$$CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O + {}^3/_8\,(MgCl_2 \cdot 10H_2O) = CaSO_4 \cdot 2H_2O + {}^3/_8MgCl_2 \cdot 6H_2O,$$

а после добавления небольшого количества твердого сульфата магния и гипса превращается обратно в гипс, как это показывает затвердевание полужидкой массы.

### в. Затвердевание строительного гипса и сопутствующие изменения его объема

Следует особенно благодарить Ле Шателье, рассмотревшего полугидрат как существенную составную часть строительного гипса, а также показавшего, что затвердевание связано с относительно большей растворимостью этого полугидрата. Поэтому полугидрат образует с водой насыщенный гипсом раствор, из которого затем гипс выпадает в осадок; очень существенным для выявления особенности структуры образующегося так продукта является тонковолокнистая форма кристаллов осажденного гипса. Еще в большей степени подобная форма кристаллов наблюдается у сингенита, который в соответствии с этим может связывать значительно большее количество воды. Напротив, вода, например, у оксигидрата кальция полностью отсутствует, а также при гашении извести не наблюдается никакого связывания ⟨воды⟩.

Процессом связывания воды во многих стадиях объясняется кроме того, одно поразительное обстоятельство. Хотя процесс затвердевания сопровождается уменьшением объема, как это следует из опытов с применением дилатометра и как того требует молекулярный объем (при 25°) ⟨см. табл. 8⟩, тем не менее стеклянные сосуды, в которых проводилось затвердевание гипса, при этих условиях разрушались. У нас также имеются сведения, что иногда на гипсовых изделиях спустя некоторое время после их отливки временно выступала влага (они «потели»).

Аппарат, в котором определялись эти объемные отношения, состоял из небольшой колбы с узким горлом, в которую вносилась навеска гипса. Затем в колбу вплавляли закрытый капилляр, который немного возвышался над колбой боковым отростком с краном. Аппарат соединяли с воздушным насосом и после удаления воздуха помещали в термостат, наполненный гипсовой водой, при 25°. Открывая кран, впускали

⟨Таблица 8⟩

| Молекулярный вес | Удельный вес | Молекулярный объем | |
|---|---|---|---|
| 145,17 | 2,75 | 52,79 | 79,9 |
| 18,016 | 0,997 | 27,11 | |
| 172,19 | 2,32 | 74,22 | |

гипсовую воду, которая была взята вместо обычной воды, чтобы в начале и в конце опыта имелась одинаковая жидкость в колбе. После закрывания крана и обламывания верхнего конца капилляра можно определить в капилляре уровень по миллиметровой шкале уже через минуту после впуска известковой воды.

В табл. ⟨9⟩ приводятся результаты наблюдения такого рода.

Итак, в общем происходит сжатие, преходящим оказывается все-таки после значительного сжатия (от 540 до 370) расширение (от 370 до 438).

⟨Таблица 9⟩

| Время, мин | Уровень, мм | Время, мин | Уровень, мм | Время, мин | Уровень, мм | Время, мин | Уровень, мм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 540 | 20 | 374 | 38 | 374 | 56 | 381 |
| 5 | 522 | 23 | 371 | 41 | 375 | 59 | 383 |
| 8 | 486 | 26 | 370 | 44 | 376 | 62 | 387 |
| 11 | 488 | 29 | 370 | 47 | 377 | 65 | 388 |
| 14 | 408 | 32 | 371 | 50 | 378 | 166 | 413 |
| 17 | 385 | 35 | 372 | 53 | 380 | 870 | 438 |

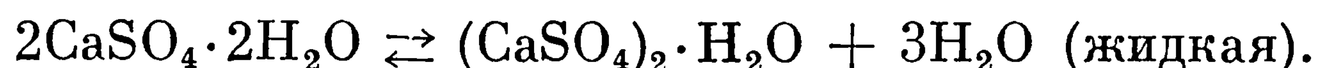
Первоначальное предположение, что здесь речь идет об образовании промежуточного продукта, не подтвердилось [19*]. Объяснение этому дается также на основе большей растворимости гипса с учетом того, что выпадение гипса из его раствора сопровождается расширением. Из пересыщенного раствора, введенного в описанный выше аппарат, осаждается 0,54 г гипса при повышении уровня на шкале на 76 мм, что совершенно сравнимо с приведенными выше изменениями величин ⟨см. табл. 9⟩. Напротив, оказывается, что растворение гипса сопровождается ⟨его⟩ сжатием.

---

19* В месторождении Санта-Роза, расположенном в Перу, должен встречаться минерал $3CaSO_4 \cdot 5H_2O$ (Verh. Dtsch. wiss. Vereins von Santiago vom 7. Oktober, 1901).

## Б. РАСТВОРИМЫЙ АНГИДРИТ

После того как при 107° гипс превращается в полугидрат (при этой температуре давление насыщенного водяного пара равно 970 мм) устанавливается равновесие, отвечающее уравнению:



$$2CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftarrows (CaSO_4)_2 \cdot H_2O + 3H_2O \text{ (жидкая)}.$$

Ученые нашли температуру, при которой происходит дальнейшее отщепление воды при образовании ангидрита.

Было совершенно ясно, что эту температуру следует искать выше 107°, во-первых, поскольку в общем последовательная потеря воды у гидратов происходит при постепенном повышении температуры. Далее также нашли, как известно, при обжиге гипса, после образования обыкновенного строительного гипса — полугидрата при нагревании до более высокой температуры с образованием ангидрита ⟨вторую задержку температуры⟩, так называемый мертвый обжиг.

Ле Шателье [20*] предложил даже определение, согласно которому равномерно нагретый гипс при 163° обнаруживает вторую задержку в росте температуры. Поскольку температура остается неизменной при уменьшении давления с 760 мм на 200 мм, это явление нельзя объяснить тем, что давление пара кристаллизационной воды при 163° превышает атмосферное давление. Поэтому Ле Шателье для объяснения этого явления полагал, что при этом происходит превращение полугидрата в ангидрит.

Мы взяли это наблюдение за основу. Однако сами не смогли наблюдать это явление ни при равномерном нагревании с погруженным термометром, ни в опытах с дилатометром, при которых какое-либо аномальное изменение объема может указать на превращение. Тем не менее мы не можем отрицать, что при нагревании гипса примерно до 163° такое превращение может происходить. Однако мы прекратили опыты в этом направлении, когда совершенно неожиданно обнаружили, что ожидаемое образование ангидрита происходит не выше, а ниже 107°, но, правда, благодаря запаздыванию оно может так долго не проявляться, что, как и в описанной выше работе, будет наблюдаться только взаимное превращение гипса и полугидрата.

Указания на подобного рода поведение уже отмечались, с одной стороны, при образовании природного ангидрита, которое (если ангидрит сначала при высокой температуре появляется в виде полугидрата) должно было происходить при довольно высокой температуре. С другой стороны, имелось наблюдение, что из гипса при относительно низких температурах может выделяться вся вода в виде пара [21*].

Уверенность, что появлению ангидрита предшествует образование полугидрата (при исключении задержки), пришла к нам впервые после использования азотной кислоты как водоотнимающего средства. Опыты,

[20*] Recherches experimentales sur la constitution des ciments hydrauliques, 1887, p. 8.

[21*] *Thomsen J.* Thermochemische Untersuchungen. Leipzig, 1883, Bd. 3, S. 249. ⟨Наблюдение проведено⟩ при 120°.

проведенные Армстронгом, показали, что кислота состава $HNO_3$ при 50° находится в равновесии с гипсом и выкристаллизовавшимся полугидратом. Следовательно, при 50° превращается гипс в полугидрат. Когда нагрели в дилатометре кислоту этого состава с полученным обезвоживанием гипса полугидратом (строительным гипсом), чтобы следить за дальнейшим отщеплением воды, оказалось, что этот процесс (правда, лишь спустя некоторое время) уже происходит при 50° и даже развивается при более низкой температуре.

После того как однажды сделано было это наблюдение, мы смогли сразу же привлечь известный нам факт, который до того времени оставался неясным. Из проведенных Армстронгом определений следовало, что хлорид натрия только при 76° начинает обезвоживать гипс при образовании полугидрата потому, что лишь при этой температуре давление пара кристаллизационной воды гипса при образовании полугидрата приобретает более высокое значение, чем давление пара насыщенного раствора хлорида натрия. Для проверки этого предположения в дилатометре был нагрет полученный из продажного полугидрата гипс с хлоридом натрия и его насыщенным раствором. При этом наблюдалось ожидаемое увеличение объема выше 76°. Ниже 76° оно не уменьшалось, а наблюдалось дальнейшее повышение уровня в капилляре, оно увеличивалось даже еще при 50°. Правда, существенно для успеха подобного опыта, что был взят не обычный, а осажденный гипс: даже через несколько недель из него образовался только полугидрат. Проще всего достигнуть образования полугидрата, если дилатометр заполняется строительным гипсом лучшего качества (так называемым алебастровым гипсом), хлоридом натрия и его насыщенным раствором. При обыкновенной температуре наблюдается тогда отщепление воды при сжатии ⟨смеси⟩, а затем начиная с 50° — значительно бóльшее расширение. По его завершении содержимое дилатометра превращалось в ангидрит. Это показало определение воды в реакционной смеси после удаления из нее хлорида натрия и его насыщенного раствора.

## I. ДАВЛЕНИЕ ПАРА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В ГИПСЕ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАСТВОРИМОГО АНГИДРИТА

Из упомянутых выше опытов, которые показали, что для гипса образованию ангидрита (после исключения запаздывания) предшествует образование полугидрата, следует, что максимальное давление пара кристаллизационной воды в гипсе при образовании ангидрита должно быть большим, чем соответствующее давление пара при образовании полугидрата. Последние величины были найдены, а давление пара кристаллизационной воды в гипсе при образовании ангидрита предстояло определить. Это нам и удалось сделать в результате проведения многих опытов. Эти результаты пригодились ⟨впоследствии⟩ для удобного использования растворимого ангидрита.

Ангидрит существует, по крайней мере, в двух модификациях: известная, встречающаяся в природе, которая чрезвычайно трудно растворяется

и соответственно очень медленно превращается в гипс. Этот процесс в повседневной практике не осуществляется и обнаруживается только геологически. Идентичным ему является, вероятно, полученный Хоппе-Зейлером [22*] продукт из растворов солей, ⟨который⟩ может быть также ⟨назван⟩ мертвообожженным гипсом. Кроме того, существует сравнительно легко растворимый и исключительно быстро затвердевающий безводный сульфат кальция, который может быть получен обезвоживанием гипса при низкой температуре. Как показали наши опыты, он идентичен полученной Лакруа [23*] модификации с кристаллами в виде триклинических иголок, тогда как описанную им модификацию с гексагональными пластинками можно идентифицировать с полугидратом [24*].

Растворимый, быстро затвердевающий ангидрит был получен из осажденного гипса в вакууме при 60—90° при использовании в качестве обезвоживающего средства пятиокиси фосфора или серной кислоты. Еще более удобным способом получения ангидрита является следующий: строительный гипс гидратируют большим количеством воды (примерно 20-кратным ⟨избытком⟩ при периодическом встряхивании. Полученные таким способом тонкие иголочки могут при 100° и без использования вакуума превратиться в растворимый ангидрит; из осажденного гипса в этих условиях чаще всего получается полугидрат. Поскольку целью исследования в первую очередь было определение давления пара, ⟨мы⟩ отказались от полного обезвоживания ⟨смеси⟩, и чаще всего остаток воды ⟨в ней⟩ превышал один процент.

Наблюдаемая ⟨нами⟩ необычайно большая легкость затвердевания растворимого ангидрита (т. е. по поглощению воды он значительно превосходит строительный гипс) привела к использованию измененного способа определения давления пара. В то время как по первому методу использовали до сих пор при подобных определениях или частично обезвоженный гидрат или полугидрат из продуктов обезвоживания гипса, во втором случае мы исходили из продукта обезвоживания гипса, к которому добавляли водяной пар. Растворимый ангидрит тем самым смешивался с достаточным количеством воды (в виде пара), а мы наблюдали установление максимального давления пара в несколько модифицированном тензиметре. В тензиметре применялась, с одной стороны, пятиокись фосфора, а с другой — растворимый ангидрит при использовании ртутного затвора. На стороне тензиметра, где находился ангидрит, помещался еще сосуд для исходной смеси, где находилась половина взятого количества воды, которая могла быть поглощена. При удалении воздуха воду превратили в лед; затем производились наблюдения по обычной методике, сначала при 72°, потому что для этой температуры имелись результаты Доннана по определению давления пара (главным образом в системе гипс—полугидрат). Когда мы обнаружили, что таким образом полученные величины давления пара значительно превосходили результаты Доннана, то, пользуясь той же методикой, провели повторное определение давления пара.

[22*] Poggendorf's Ann., 1866, Bd. 127, S. 161.
[23*] C. r. Acad. Sci, 1898, t. 126, p. 126, 360, 553.
[24*] См. также: *Potilizin A.*— J. Chem. Soc. Abstr., 1895, p. 350.

После этого был изготовлен еще тензиметр с кристаллическим полугидратом. Этот аппарат позволил непосредственно измерять разность давлений, применяя, с одной стороны, ангидрит, а с другой — полугидрат (с двумя соответствующими припаянными сосудами для воды).

Результаты измерения с поправкой на воздух были пересчитаны на миллиметры ртутного столба при 0° и дали следующие величины.

1. Растворимый ангидрит показал вначале при 72° давление, равное 252,6 мм, что близко значению максимального давления водяного пара (254,3). Давление пара затем равномерно падает и спустя три дня ⟨еще⟩ колеблется между 205,9 и 207,1. Конечная величина 206,1.

2. Полугидрат вначале показывает давление пара, близкое 206 мм, но затем оно быстро (к следующему дню) падало до 173,9. До сих пор наблюдаются в этом тензиметре внезапные колебания, которые увеличивают величину почти до указанной выше (максимальное ⟨давление⟩ 199). Мы считаем, что такое увеличение ⟨давления⟩ зависит от частичного превращения полугидрата в ангидрит и гипс. Конечная величина ⟨давления⟩ 179,8.

3. Разность начального и окончательного давлений через несколько дней установилась ⟨равной⟩ 17 мм с некоторым увеличением ⟨этого⟩ значения для смеси гипс—ангидрит.

Поскольку проведенные таким образом определения давления пара всегда соответствовали только уменьшающемуся максимальному значению более высокого давления, наблюдалось теперь увеличение давления пара от более низкого значения. Затем производился подогрев ⟨смеси⟩, чтобы повторить определение при увеличивающемся давлении.

Табл. ⟨10⟩ содержит полученные таким образом конечные величины.

⟨Таблица 10⟩

| Температура, °C | Ангидрит—гипс | | Полугидрат—гипс | Разность ⟨давлений⟩ | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | II | | | |
| 72 | 206,1 | — | 179,8 (179) | 17 | Уменьшение давления |
| 72 | 204,6 | 204,9 | — | (8,5) | Увеличение давления |
| 60 | 107,7 | — | 89,7 (91,4) | 15,5 | Уменьшение давления |
| 60 | 104,7 | 105,5 | 89,2 | 15,6 | Увеличение давления |
| 48,8 | 57,7 | 57,8 | 46,9 (46,4) | 12 | Уменьшение давления |
| 48,8 | 57,4 | 57,2 | 43,9 | 14,4 | Увеличение давления |
| 25 | 14,3 | 14,2 | 9,6 (9,1) | 3,9 | Уменьшение давления |
| 15,3 | 7,3 | 7,5 | — | 2,5 | Уменьшение давления |

Мы добавили, что тензиметр, использованный для определения разности полугидрат—ангидрит, после того как его в течение нескольких недель ⟨охлаждали⟩ от 72 до 15,3°, а затем нагревали от 15,3 до 72°, наконец при 72° показывал постепенно уменьшающуюся величину. Это, пожалуй, происходило оттого, что превращение полугидрата, которое будет нами вскоре подробно рассмотрено, зашло далеко. С этим также, пожалуй, связано ⟨значение⟩ конечной величины ⟨давления⟩ 186,3, полученной Доннаном. Оно находится между обоими предельными значениями величин 179,8 и 206,1.

В первую очередь следует заметить, что данные, наблюдаемые для пары гипс—полугидрат, особенно при понижающемся давлении (где к тому же произошло наименьшее превращение полугидрата), удовлетворительно согласуются с полученными ранее результатами. Последние для сравнения даны в скобках справа от наших чисел.

Кроме того, можно выразить наблюдения для пары гипс—ангидрит при помощи формулы, которую мы использовали для дальнейших выводов. Мы снова обращаемся к отношению

$$\lg P = \lg P_W + A - B/T; \quad q = 4{,}605B,$$

где $P$ — давление пара кристаллизационной воды гипса при образовании растворимого ангидрита, $P_W$ — давление насыщенного водяного пара, $q$ — тепло, возникающее при превращении 18 кг воды с растворимым ангидритом в гипс и определенное Томсеном как 2370, откуда $B = 514{,}6$. После интегрирования, как и раньше, принимая величину $q$ постоянной, мы получаем для $A$ теперь 1,407, беря за основу средние значения трех определений, проведенных соответственно при 72, 60 и 48,8°:

$$T = 273 + 72, \quad P = 205, \quad P_W = 254{,}3,$$
$$T = 273 + 60, \quad P = 106, \quad P_W = 148{,}9,$$
$$T = 273 + 48{,}8, \quad P = 58, \quad P_W = 86{,}6,$$

следовательно,

$$\ln P = \ln P_W + 1{,}407 - 514{,}6/T.$$

Сравнивая далее формулу с найденными величинами, получаем табл. ⟨11⟩.

⟨Таблица 11⟩

| Температура, °C ($T - 273$) | Найденное давление пара, мм | Вычисленное давление пара, мм | Температура, °C ($T - 273$) | Найденное давление пара, мм | Вычисленное давление пара, мм |
|---|---|---|---|---|---|
| 72 | 205 | 209,3 | 25 | 14 | 11,3 |
| 60 | 106 | 108,3 | 15,3 | 7 | 5,4 |
| 48,8 | 58 | 55,6 | | | |

## II. ТЕМПЕРАТУРА ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРИМОГО АНГИДРИТА

В соответствии с упомянутым ранее наблюдением (температура образования ангидрита лежит ниже температуры образования полугидрата) оказалось, что давление пара смеси гипс—ангидрит выше, чем давление пара смеси гипс — полугидрат. При современнном знании первой величины давления пара точка перехода для процесса



$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O \text{ (жидкая)}$$

может быть приблизительно определена (в чем существенно поможет уже использовавшаяся в настоящей работе формула).

При рассматриваемой температуре перехода опять

$$P = P_W,$$

следовательно,

$$1{,}407 = 514{,}6/T \text{ и } T - 273 \doteq 93.$$

Соответственно этой формуле температура перехода должна лежать ниже 100°, что полностью подтверждается. Для этого дилатометр был заполнен растворимым ангидритом или алебастровым гипсом и при 100° в качестве жидкости была использована вода.

После того как сопутствующее образованию гипса сжатие ⟨смеси⟩ закончилось, исследуемое превращение гипса в ангидрит произошло при 105°. Оно продолжалось затем при сильном расширении еще далее при 100°. Точного определения предельной температуры нельзя достигнуть, так как благодаря образованию нерастворимого ангидрита, как показало последующее исследование содержимого дилатометра, исключается обратимость процесса. Поэтому можно было наблюдать превращение с увеличением объема и ниже 93° и даже при 90°. Как показали последующие опыты, превращение гипса в нерастворимый ангидрит может происходить даже еще ниже 70°.

Из тех же соображений не следует придавать слишком много значения проведенному при 100° определению растворимости, которое, правда, показало, что при этой температуре ангидрит менее растворим, чем гипс.

## III. МЕТАСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛУГИДРАТА

Если образование ангидрита из гипса наступает уже при более низкой температуре, чем образование полугидрата, то должно, очевидно, последнее вещество быть способным превращаться в гипс в соответствии с уравнением



$$2\,(CaSO_4)_2 \cdot H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O + 3CaSO_4,$$

другими словами, оно будет нестабильным или метастабильным. На это указывает также уже отсутствие в природных соляных отложениях промежуточного пласта полугидрата на границе гипса и ангидрита, в чем мы могли убедиться на месте [4]. В связи с этим для нас также стало сомнительным существование природного месторождения промежуточного пласта гидрата, как предполагали для месторождения в Перу.

Но затем оказалось, что можно также привести прямое доказательство нестабильности полугидрата [5]. С одной стороны, особенно при нагревании, у строительного гипса наблюдается сжатие, которое уже при 90° заканчивается в несколько дней, как это следует из опыта с дилатометром (керосин в качестве заполняющей жидкости). За этим сжатием следует небольшое расширение. Глубокие изменения, которые при этом претерпевает полугидрат, проявились одновременно и на образце, нагретом без керосина; после охлаждения он оказался спекшимся. Очевидно, следовательно, превращение в гипс и ангидрит происходит с уменьшением объема и затем наблюдается частичное плавление вновь образовавшегося гипса ⟨при переходе его⟩ в ангидрит при расширении. Можно использовать при этом еще второй характерный для оценки происходящего изменения признак: строительный гипс, который содержит 6,7% воды, потерял в сушильном шкафу через четыре часа только 1,7%. После окончившегося превращения при 90° потеря воды составляла в этих условиях 5,4%, что соответствует превращению новообразованного гипса в полугидрат. Наконец, можно еще указать на описанные выше опыты в тензиметре, при которых давление пара в системе гипс—полугидрат иногда скачкообразно превращается в давление пара системы гипс—ангидрит, тогда ⟨как⟩ при длительно проведенном опыте в дифференциальном тензиметре эта разность постоянно выравнивается.

Следует заметить, что, как нам сообщил профессор Зегер, при хранении строительного гипса наблюдается ⟨его⟩ постепенное превращение. Поэтому потребность в воде при изготовлении заливочной массы будет меньшей. Например, свежесваренный гипс поглощал 91% воды от своего веса до исчезновения жидкого слоя над засыпанным гипсом; спустя четыре недели он поглощал только 72%, через три месяца — лишь 59%. Совпадает ли столь быстрое превращение с описанным нами выше, пока еще не установлено. Во всяком случае, согласно нашим определениям, старые образцы, совершенно в духе описанных выше препаратов, нагретых до 90°, могут выделять в течение четырех часов при 100° значительное количество воды. Мы приводим ниже таблицу ⟨(табл. 12)⟩, в которой даны соответствующие результаты с указанием ⟨срока⟩ давности ⟨хранения образцов⟩.

При 90° превратилось 6,7% воды, а через четыре часа при 100° ее потери составили 5,4%. Мы заметили, что повышенное отщепление воды

⟨Таблица 12⟩

| Срок хранения образца, годы | Общее количество воды, % | Потери спустя 4 ч при 100°, % |
|---|---|---|
| 1 | 7,74 | 1,24 |
| 2 | 9,3 | 4,06 |
| 5 | 6,7 | 1,7 |
| 8 | 9,53 | 4,54 |

происходит не только за счет влаги, которую, очевидно, поглотили некоторые из исследованных старых образцов.

Ранее было известно, что полугидрат претерпевает своеобразное разложение на две соли благодаря задержкам, всегда наблюдаемым при превращениях сульфата кальция. Необычайно ярко аналогичное явление проявилось у гидрата сульфата натрия ($Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$). Большие прозрачные, как вода, кристаллы этой соли становятся после кристаллизации из пересыщенного раствора глауберовой соли фарфорово-белыми, что заставляет предполагать разложение следующим образом [25*]:



$$10Na_2SO_4 \cdot 7H_2O = 7Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + 3Na_2SO_4.$$

Недавно де Коппе показал, что соответствующее разложение протекает гораздо быстрее при соприкосновении глауберовой соли с кристаллом, так что также более крупные кристаллы в несколько минут становятся фарфорово-белыми [26*].

## В. ПРИРОДНЫЙ АНГИДРИТ

Из наблюдений над растворимым ангидритом уже следует, что эта модификация ведет себя как неустойчивое образование по отношению к обычному, нерастворимому ангидриту, который, как известно, встречается в природе, а также может быть получен путем сильного нагревания гидрата в виде так называемого мертвообожженного гипса. При соприкосновении с водой или водными растворами при температурах, исключающих образование гипса, он может превращаться в нерастворимую модификацию. Это наблюдалось при длительном контакте с кипящей водой, а также ниже 100° при соприкосновении с раствором хлорида натрия. Уже с самого начала можно, следовательно, предположить, что давление пара кристаллизационной воды в гипсе при образовании этой модификации ангидрита (на что были снова направлены наши определения, так как такое давление пара имеет принципиальное значение для знания взаимных превращений этих модификаций сульфата кальция) опять будет больше, чем давление пара, которое показывает кристаллизационная вода в гипсе при превращении его в растворимый ангидрит. Здесь речь идет о еще более низколежащей точке перехода и, пожалуй, самой низколежащей для гипса.

### I. ДАВЛЕНИЕ ПАРА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ В ГИПСЕ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПРИРОДНОГО АНГИДРИТА

Поскольку прямое определение давления пара при образовании ангидрита из гипса оказалось бесперспективным, ⟨нами⟩ был избран косвенный метод такого определения, посредством установления точки пере-

[25*] *Van't Hoff J. H.* Vorlesungen über physikalische und theoretische Chemie. 2. Aufl. Braunschweig, 1901, Bd. 1, S. 57.

[26*] Bull. Soc. Vandoise Sci. natur., 1901, t. 37, p. 455.

хода гипса в ангидрит в присутствии подходящих растворов солей. При этой температуре изучаемое давление пара равняется давлению пара раствора соли, поэтому нужно только определить последнее. Два проведенных по этому методу определения давления пара с различными растворами солей позволяют использовать расчеты для установления давлений пара при различных температурах.

### a. Превращение гипса в природный ангидрит в присутствии хлорида натрия (30°)

Выбор солей, в присутствии растворов которых исследовалось превращение гипса в ангидрит, был ограничен следующими соображениями. Соответствующая соль гипса для ускорения превращения должна по возможности быть растворимой, потому сульфаты и соли кальция были исключены. Кроме того, исключалось также двойное разложение, образование двойных солей и изоморфной смеси, и соответствующая соль должна была обладать достаточным обезвоживающим действием для образования ангидрита при легкодостижимых температурах, т. е. должна быть довольно хорошо растворимой. В то же время две из избранных солей в этом отношении должны находиться как можно дальше друг от друга. После некоторых предварительных опытов выбор пал на хлорид натрия и бромат натрия.

Существенно было употреблять гипс в наиболее пригодной для превращения форме, которая возникает при гидратации алебастрового гипса [6]. Потому дилатометр заполнялся смесью алебастра с соответствующей солью при использовании насыщенного раствора этой соли как жидкости. После того как затем при обыкновенной температуре закончилось сопутствующее образованию гипса сжатие, дилатометр стал пригоден для проведения наблюдений.

То, что можно проследить превращение гипса в ангидрит и обратно с использованием насыщенного раствора поваренной соли, вытекает из соображений Хоппе-Зейлера [27*], который, как уже упоминалось, наблюдал образование ангидрита при 125°, а также смог проследить обратное превращение при обычной температуре. Использование дилатометра позволило еще больше сузить эти границы.

Первый дилатометр помог при обнаружении верхнего предела, не требующего большого промежутка времени для проведения опыта. Оказалось, что после сопутствующего образованию гипса сжатия (42 мм) происходит быстрое увеличение ⟨объема⟩ при 70° (3 мм за 3 мин), более медленное — при 60° (34 мм за 21 ч), еще заметное — при 50° (4 мм за 48 ч).

Во втором дилатометре превращение при 69° мы довели до конца, чтобы окончательно установить его природу. Начальное сжатие было 136 мм, общий подъем — 180 мм за 14 дней. Освобожденное от хлорида натрия содержимое ⟨дилатометра⟩, как выяснилось затем при ⟨его⟩ ана-

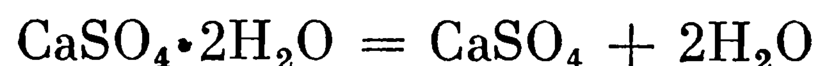
[27*] Poggendorf's Ann., 1866, Bd. 127, S. 161.

лизе, оказалось ангидритом, не растворимым и не затвердевающим ⟨при соединении⟩ с водой.

В третьем опыте превращение проводилось при 50°, чтобы получить лучше сформировавшийся ангидрит. Однако оно прошло без ожидавшегося успеха. Расширение закончилось через несколько недель, содержимое было, как в предыдущем опыте, и микроскопический анализ, как и ранее, показал существование кристаллов прямоугольной формы.

В четвертом дилатометре исследовалось обратное превращение при обычной температуре (5—12°) и при сжатии (126 мм за 2 мес). Содержимое представляло хорошо сформировавшийся гипс, который, в соответствии с нашими предыдущими опытами, менее пригоден для образования ангидрита.

В последнем опыте мы для дальнейшего уменьшения границ между 12 и 50° поступали таким образом, что превращение сначала протекало до половины. На основе уравнения



$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 + 2H_2O$$

и принимая молекулярный объем при 25°

| | | |
|---|---|---|
| 1 г-моль $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | —74,3 мм | |
| 1 г-моль $CaSO_4$ | —47 мм | } 83 мм, |
| 2 г-моль $H_2O$ | —36 мм | |

⟨получим, что⟩ увеличение объема составляет 8,7 мм/г-моль. Зная имеющееся в дилатометре количество ⟨смеси⟩ и диаметр капилляра, получают тогда обусловливаемое половинным превращением повышение уровня.

Первоначальная установка ⟨уровней⟩ обоих дилатометров была

$$N_1 = 84 + 1{,}38t; \; N_2 = 112 + 2{,}07t.$$

Половинное превращение могло бы обусловить в соответствии с расчетом повышение уровней до 97 и 106 мм соответственно. Установка ⟨уровней⟩ при половинном превращении соответствует следующим значениям:

$$N_1' = 181 + 1{,}38t; \; N_2' = 218 + 2{,}07t.$$

При этом оказалось возможным довести образование ангидрита при 70° до указанного уровня. Затем оно исследовалось через каждые 5° со сменой дилатометра для экономии времени. При 15 и 20° наблюдалось постепенное падение уровня, которое также еще медленно продолжалось само собой при 25° ($4^1/_2$ мм за 48 ч). При 30° после прошедшего падения (около 3 мм за 10 дней) уровень оставался постоянным в течение нескольких недель. При 35° не наблюдалось изменения ⟨уровня⟩ за 6 дн, его заметное повышение наблюдалось, однако, при 36,7° (5 мм за 20 дн). Еще более сузить границы измерения при принятом нами методе вряд ли возможно, потому мы рассмотрели среднюю величину 30° в качестве температуры образования ангидрита в присутствии хлорида натрия.

*Давление пара насыщенного раствора хлорида натрия при 30°.* Мы снова предприняли определение давления пара насыщенного раствора хлорида натрия для установления величины давления пара системы гипс—ангидрит, хотя у нас имелись данные по этому вопросу Вюльнера, Таммана и Николя. Но нам было важно иметь дело с насыщенным раствором хлорида натрия, одновременно насыщенным гипсом или ангидритом. Для опытов мы воспользовались тензиметром Бремера—Фровейна, работая по обычной методике, и значения определяли через каждые 5°. Результаты анализировались с помощью отношения

$$d \ln P/T = q/2T^2$$

и обобщались на основе выражения

$$\ln P = 8{,}8352 - 2252{,}5/T.$$

Для давления пара кристаллизационной воды гипса при образовании природного ангидрита мы приняли непосредственно наблюдавшуюся величину — 24 мм при 30° ⟨табл. 13)⟩.

⟨Таблица 13⟩

| Температура, °C | $P$ найденное, мм | $P$ вычисленное, мм | Температура, °C | $P$ найденное, мм | $P$ вычисленное, мм |
|---|---|---|---|---|---|
| 25 | 17,7 | 17,5 | 50 | 68,7 | 68,3 |
| 30 | 24 | 24,3 | 55 | 86,4 | 87,3 |
| 35 | 31,6 | 31 | 60 | 109,5 | 110,7 |
| 40 | 42,1 | 40,8 | 65 | 138,2 | 139 |
| 45 | 54,3 | 53 | 70 | 173,4 | 173,4 |

### б. Превращение гипса в природный ангидрит в присутствии бромата натрия (50°)

Работа с броматом натрия проводилась по такой же методике с учетом лишь того, что растворимость этой соли увеличивается с температурой. Соответствующее количество этой соли смешивалось с гипсом в дилатометре. Затем также принималось во внимание изменение объема при растворении или выпадении в осадок соли. Оно отличается от аналогичного изменения объема, сопутствующего превращению гипса, более коротким промежутком времени. Это подтвердил проведенный одновременно опыт с дилатометром, заполненным броматом натрия и ⟨его⟩ раствором без гипса.

Уровни в обоих дилатометрах с гипсом были

$$N_1 = 165 + 1{,}92t; \; N_2 = 250 + 1{,}4t$$

до превращения. Вычисленное расширение при половинном превращении дало для уровней в этом случае

$$N_1' = 320 + 1{,}92t; \; N_2' = 369 + 1{,}4t.$$

При 90° половинное превращение закончилось.

Наблюдение снова проводилось с интервалами в 5° с переменой дилатометров; в одном наблюдалось, например, заметное повышение ⟨уровня⟩ при 68°, в другом за то же время — при 62,3° (2 мм за 10 ч), при 59° уровень лишь после 4 дн повысился на 2 мм, а при 54,6° только спустя 19 дн — на 3 мм.

Заметное падение оказалось при 43,3° (3 мм в день), тогда как при 49,7° вначале за два дня наблюдалось падение около 2 мм, однако затем в течение 11 дн уровень оставался постоянным. Следовательно, искомая температура лежит около 50°.

Давление пара насыщенного раствора бромата натрия при 50°. Теперь снова для установления ⟨параметров⟩ образования гипса и ангидрита в приведенном выше опыте определялось давление пара насыщенного раствора бромата натрия и гипса, равно как и ангидрита, со следующим результатом:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $t°$ | 40 | 50,2 | 55 | 56 | 59,5 | 60 |
| $P$ | 50,7 | 83,3 | 103,8 | 107,9 | 129,1 | 131,6 |

Мы отказались от обобщения этих данных с помощью формулы, так как при увеличивающейся растворимости бромата натрия нельзя рассчитать постоянную теплоту насыщения. Давление пара при образовании гипса и ангидрита при 50,2° устанавливается равным найденной величине 83,3.

### в. Термодинамическое отношение между давлением пара и температурой

По современному определению давления пара для двух температур

$$\text{при } 30°\ P = 24, \quad \text{при } 50{,}2°\ P = 83{,}3$$

можно, руководствуясь отношением

$$\lg P = \lg P_W + A - B/T,$$

получить полное представление о соотношениях давления пара. Это было подтверждено непосредственным измерением. Измерение было предпринято при 45° с помощью тензиметрического метода, проведенного в наиболее благоприятных для нас из ⟨всех⟩ известных обстоятельств. Определение заняло еще несколько месяцев. Два тензиметра были загружены гипсом, полученным при гидратации торгового алебастрового гипса, хорошо перемешанного с соответствующим количеством хлорида натрия. Образование ангидрита при 60° зашло так далеко, что давление пара в одном тензиметре при 45° не достигло рассчитанного значения 61,4 мм (оно равнялось 59 мм), в другом ⟨тензиметре⟩ превысило (давление было 62,6 мм). После многомесячного стояния при 45° первый тензиметр показывает значение 59,8 мм, а второй — 61,4 мм, следовательно, в среднем 60,6 мм, что незначительно отличается от вычисленной величины.

С другой стороны, упомянутое отношение привело к третьей точке перехода для гипса при образовании ангидрита при температуре, которая рассчитывается, к 66°.

Этот просто поразительный результат, что ангидрит уже образуется при относительно низкой температуре, смог подвердиться еще и другим образом.

При предположении полного ионного распада в насыщенном растворе[28*] концентрации гипса ($c$) и ангидрита ($c'$) связаны следующим отношением:

$$d \ln c/dT = Q/4T^2, \; d \ln c'/dT = Q_1/4T^2,$$

когда $Q$ и $Q_1$ обозначают теплоты осаждения 1 кг-моля, следовательно, $Q - Q_1 = 2q$ и $d \ln c/dT - d \ln c'/dT = q/2T^2 = d \ln P/dT - d \ln P_W/dT$, откуда

$$\ln (c/c') = \ln (P/P_W) + \text{const},$$

и, так как в точке перехода $c$ и $c'$ так же, как $P$ и $P_W$, равны, получаем $c : c' = P : P_W$.

Недавно Боер-Гиллон[29*] провел опыты по изучению растворимости гипса при высоких температурах, которые, очевидно, частично относятся к ангидриту. Автор нашел ту же уменьшающуюся со временем растворимость, и только начиная с 151,2° ему удалось в течение 8 ч наблюдать достижение минимума, так что его результат следующий:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 119,7 | 134 | 151,2 | 169,6 | 200,4° |
| 0,1648 | 0,1007 | 0,0698 | 0,0486 | 0,031 | 0,0155% |

Если мы будем считать, что ⟨результат⟩, полученный при самой низкой температуре,— минимум, то $c'_{151,2} = 0{,}0486$.

Из формулы, которая будет приведена вскоре и вполне удовлетворительно отображает растворимость гипса до 100°, следует $c_{151,2} = 0{,}1023$. Следовательно, в формуле $\lg P = \lg P_W + B - A/T$ будет

$$B - A/T = \lg (P/P_W) = \lg (c/c') = 0{,}323.$$

Теперь возьмем наше наиболее надежное прямое определение давления пара, которое уже упоминалось выше для 45°:

$$P = 60{,}6; \; P_W = 71{,}362 - 0{,}071 = A/318 - B \text{ и } A = 500, \; B = 1{,}486,$$

после чего

$$\lg P = \lg P_W + 1{,}486 - 500/T.$$

Эта формула, которая не противоречит результатам опытов с хлоридом натрия и броматом натрия, приводит к точке перехода $63^1/_5$. Она кажется

[28*] При 100° в соответствии с результатом опыта г. Смита по кипению, за который мы ему здесь выражаем глубокую благодарность, в насыщенном растворе гипса наблюдалось повышение точки кипения на 0,012—0,014°, в среднем 0,013°. По данным Боера-Гиллона и Хьюлетта, растворимость составляет 0,1648 или 0,162%, в среднем 0,1634%. Молекулярное повышение температуры кипения на 5,2° указывает на полный распад ⟨веществ⟩ на ионы.

[29*] Ann. Conserv. arts et mét., 1900, t. 2, p. 187.

обоснованней, чем точка перехода (66°), полученная из опытов только с хлоридом натрия и броматом натрия; последняя может еще довольно значительно изменяться.

## Г. ПРИЛОЖЕНИЯ

### I. СОПОСТАВЛЕНИЕ И ГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описанное выше исследование проводилось для изучения характера превращений гипса и его малогидратированных производных. Оно было направлено главным образом на определение давления пара кристаллизационной воды гидрата и показало, что, смотря по тому, речь идет о превращении в полугидрат растворимого ангидрита или обычного ангидрита, нужно считаться с различными максимальными давлениями пара $P_1$, $P_2$ и $P_3$, которые в трех случаях можно выразить формулами

$$\lg P_1 = \lg P_W + 1{,}493 - 567{,}7/T \text{ (образование полугидрата)},$$

$$\lg P_2 = \lg P_W + 1{,}407 - 514{,}6/T \text{ (образование растворенного ангидрита)},$$

$$\lg P_3 = \lg P_W + 1{,}486 - 500/T \text{ (образование обычного ангидрита)}.$$

Для графического изображения следует рассчитать величины, содержащиеся в этих отношениях через каждые 5°, и сопоставить их с теми же величинами для воды и насыщенного раствора хлорида натрия и хлорида магния ⟨(табл. 14)⟩.

Следует заметить, что давление пара раствора хлорида натрия приведено при одновременном насыщении ⟨его⟩ гипсом, для воды же и раствора хлорида магния — в отсутствие гипса, однако необходимая для этого поправка несущественна (для воды 0,05%); даже для раствора хлорида натрия, который лучше всего поглощает гипс, с гипсом и без гипса Эйлером—Челпиным величина давления пара при 25° была найдена равной 17,7 [30*] (приведенная выше 17,5 вычисленная).

На рис. 1 опять появляются приведенные выше числа при изменении шкалы для давления при 35 и 80°. Каждой точке перехода соответствует точка пересечения двух кривых давления пара, таким образом, превращение гипса в:

1. Природный ангидрит: $63^1/_2$° и 175 мм; в присутствии хлорида натрия: 36°;

2. Растворимый ангидрит: 93° и 588 мм;

в присутстви хлорида натрия: 62°;

3. Полугидрат: 107° и 971 мм;

при атмосферном давлении (точка кипения) 101,5°;

в присутствии хлорида 76°;

в присутствии хлорида магния 11°.

---

[30*] Sitzungsber. Kgl. preuss. Akad. Wiss., 1900, S. 198.

⟨Таблица 4⟩

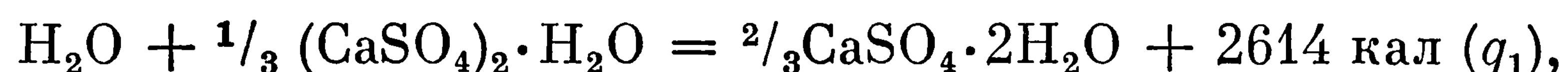
| Температура, °С | Вода | Насыщенный раствор | | Гипс при образовании | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | NaCl | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ | полугидрата | растворимого ангидрита | обыкновенного ангидрита |
| 0 | 4,57 | 4,2 | 1,34 | 1,17 | 1,52 | 2,06 |
| 5 | 6,51 | 5,0 | 1,96 | 1,84 | 2,34 | 3,17 |
| 10 | 9,14 | 6,9 | 2,82 | 2,78 | 3,55 | 4,79 |
| 15 | 12,7 | 9,5 | 4,00 | 4,21 | 5,29 | 7,12 |
| 20 | 17,4 | 13,0 | 5,6 | 6,24 | 7,77 | 10,5 |
| 25 | 23,5 | 17,5 | 7,76 | 9,1 | 11,2 | 15,1 |
| 30 | 31,5 | 23,4 | — | 12,7 | 16,1 | 21,6 |
| 35 | 41,8 | 31,0 | — | 18,7 | 22,8 | 30,5 |
| 40 | 54,9 | 40,8 | — | 26,3 | 31,8 | 42,5 |
| 45 | 71,4 | 53,0 | — | 36,4 | 43,9 | 58,5 |
| 50 | 92 | 68,3 | — | 50 | 59,9 | 79,7 |
| 55 | 118 | 87,3 | — | 68 | 81,1 | 108 |
| 60 | 149 | 111 | — | 91,4 | 108 | 143 |
| 65 | 187 | 139 | — | 122 | 143 (63½°) | 175 |
| 70 | 233 | 173 | — | 161 | 188 | — |
| 75 | 289 | 214 | — | 210 | 245 | — |
| 80 | 355 | 263 | — | 272 | 316 | — |
| 85 | 433 | — | — | 350 | 404 | — |
| 90 | 526 | — | — | 446 | 513 | — |
| 95 | 634 | — | — | 565 (93°) | 588 | — |
| 100 | 760 | — | — | 711 | — | — |
| 105 | 906 | — | — | 888 | — | — |
| 110 | 1073 | — | — | 971(107°) | — | — |

## II. ТЕПЛОТА ГИДРАТАЦИИ

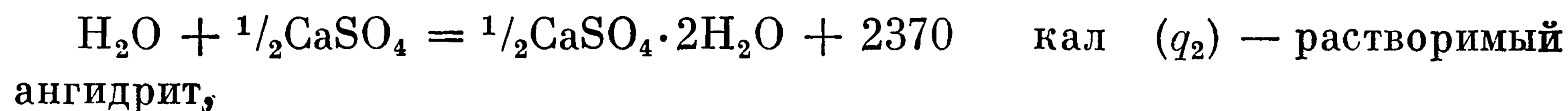
Теплоту гидратации ($q$) для частично или полностью обезвоженных модификаций гипса можно определить по ранее уже приводившемуся уравнению

$$\lg P = \lg P_W + A - B/T,$$

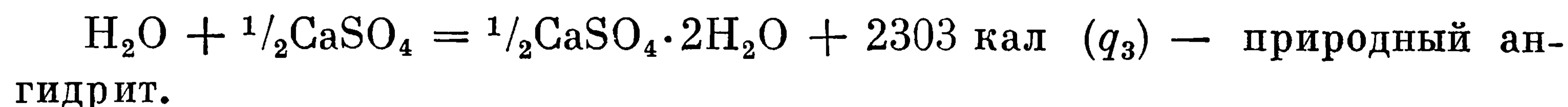
где $q = 4{,}605\, B$; для растворимого ангидрита $B$ можно вычислить таким образом из опыта Томсена. Так, получаем



$$H_2O + {}^1/_3\,(CaSO_4)_2 \cdot H_2O = {}^2/_3 CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2614 \text{ кал } (q_1),$$



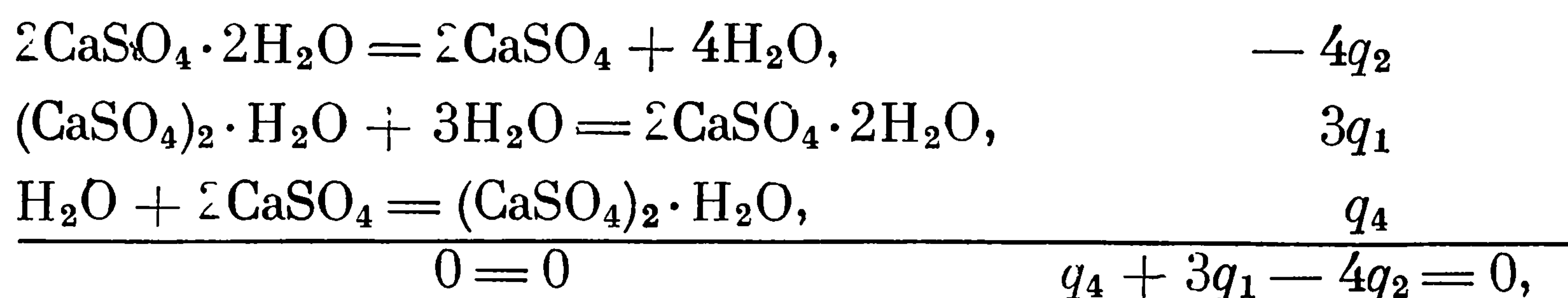
$H_2O + {}^1/_2 CaSO_4 = {}^1/_2 CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2370$ кал ($q_2$) — растворимый ангидрит,



$H_2O + {}^1/_2 CaSO_4 = {}^1/_2 CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2303$ кал ($q_3$) — природный ангидрит.

Из этого вычисляются затем соответствующие величины для гидратации ангидрита при образовании полугидрата ($q_4$ и $q_5$ в зависимости от того, происходит ли гидратация растворимого или природного ангидрита).

Для цикла реакций, приводящих к исходному состоянию, сумма теплот равна нулю:



$$
\begin{array}{lr}
2CaSO_4 \cdot 2H_2O = 2CaSO_4 + 4H_2O, & -4q_2 \\
(CaSO_4)_2 \cdot H_2O + 3H_2O = 2CaSO_4 \cdot 2H_2O, & 3q_1 \\
H_2O + 2CaSO_4 = (CaSO_4)_2 \cdot H_2O, & q_4 \\
\hline
0 = 0 & q_4 + 3q_1 - 4q_2 = 0,
\end{array}
$$

следовательно, $q_4 = 4q_2 - 3q_1$.

Образование полугидрата из растворимого ангидрита:

$$q_4 = 4 \cdot 2370 - 3 \cdot 2614 = 1638.$$

Образование полугидрата из нерастворимого ангидрита:

$$q_5 = 4 \cdot 2303 - 3 \cdot 2614 = 1370.$$

Затем окончательно получается для теплоты превращения ангидрита растворимого в обыкновенный на 1 кг-моль:

$$2\ (2370 - 2303) = 134,$$

число, которое следует рассматривать правильным лишь по знаку и порядку.

## III. УСЛОВИЯ РАСТВОРИМОСТИ

Определения давления пара гипса являются своеобразной проверкой правильности полученных ранее результатов, так же или может быть еще более важны определения растворимости. Пожалуй, ни для одного вещества доныне не производилось столько работ в этом направлении, как для гипса, и, несмотря на это, решение задачи изучения растворимости до настоящего времени очень далеко от полного завершения. Современное изучение условий стабильности различных гидратов гипса и ангидритов позволяет получить представление об их растворимости, которое может оказаться полезным.

### а. Стабильное насыщение

Растворимость гипса до $63^1/_2$°. Уже простые определения растворимости гипса показали еще несколько ранее небольшое согласие, до тех пор пока Халлет [31*] доказал, что величина зерна может иметь значительное влияние (доходящее до 20%), а тонкое измельчение повышает растворимость [32*]. Нормальная растворимость, которая устанавливается постепенно (сама по себе) или довольно быстро при использовании тонких пластинок мариенгласа, показывает известный максимум при 37° 0,2097%

[31*] Ztschr. phys. Chem., 1901, Bd. 37, S. 386; 1903, Bd. 42, S. 577; J. Amer. Chem. Soc., 1902, p. 667.

[32*] *Ostwald W.*— Ztschr. phys. Chem., 1900, Bd. 34, S. 495.

$CaSO_4$ (1 г на 100 мл) и при 100° — 0,162%. Мы хотим выбрать оба эти числа за основу. Такой максимум связан с тем, что теплота осаждения ($Q$ на 1 кг-моль) уменьшается с температурой, ниже 37° положительна, выше — отрицательна. Если мы предположим это изменение, обусловленное разностью удельных теплот, с одной стороны, гипса и воды, взятых по отдельности, а с другой — в первом приближении как линейную функцию температуры, то получим

$$Q_T = Q_0(310 - T), \; d \ln c/dT = Q_0(310 - T)/4T^2,$$

где $c$ — концентрация раствора гипса:

$$\ln c = A' - \frac{Q_0}{4}\left(\frac{310}{T} + \ln T\right), \quad \text{или} \quad \lg c = A - B\left(\frac{134,7}{T} + \lg T\right),$$

где $c = 0,297$; $c_{100} = 0,162$; $A = 46,8675$; $B = 16,25$. Сравним мы это выражение с данными Халлета ⟨вторая строка — найденные значения, третья — вычисленные⟩:

| 0° | 10° | 18° | 25° | 30° | 35° | 40° | 45° | 55° | 65,3° | 75° | 100° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,1759 | 0,1929 | 0,2016 | 0,208 | 0,2091 | 0,2096 | 0,2097 | 0,2084 | 0,201 | 0,1932 | 0,8486 | 0,162 |
| 0,1826 | 0,1953 | 0,2027 | 0,2074 | 0,2097 | 0,2097 | 0,2097 | 0,209 | 0,2043 | 0,1975 | 0,1883 | 0,162 |

За исключением величин чисел при 0°, отклонения являются совершенно незначительными.

Растворимость ангидрита свыше $63^1/_2$°. Если температура образования ангидрита $63^1/_2$°, то его растворимость при этом равна растворимости гипса. Поэтому изменение влияния температуры на растворимость происходит скачкообразно в результате изменения теплоты осаждения. Если теплота осаждения гипса на 1 кг-моль — $Q$, а ангидрита — $Q'$, то мы имеем при допущении полного распада ⟨молекул⟩ на ионы ⟨выражение⟩

$$d \ln c/dT = Q/4T^2; \; d \ln c/dT = Q'/4T^2,$$

следовательно,

$$d \ln c/dT - d \ln c'/dT = (Q - Q')/4T^2,$$

где $Q - Q'$ — теплота гидратации ангидрита при поглощении 36 кг воды, и, следовательно, ⟨она⟩ равна 4606. Если же мы возьмем эту величину как постоянную в первом приближении, то получим

$$\lg c - \lg c' = -500/T + \text{const},$$

где для $T = 336,5°$ $c = c'$, и, следовательно,

$$\text{const} = 1,486.$$

Выражение для гипса

$$\lg c = 46,8675 - 16,25\,(134,7/T + \lg T)$$

превращается, таким образом, в следующее выражение для ангидрита

$$\lg c' = 45,3815 - 16,25\,(103,9/T + \lg T).$$

Результаты расчетов по последней формуле довольно удовлетворительно согласуются с ранее упомянутыми числами Боера-Гиллона, для высшей из изученных температур 200,4° вычисленная растворимость 0,02 вместо найденной 0,0155 (отклонение, которое при столь большой экстраполяции неудивительно).

### б. Метастабильное насыщение

Соответствующим образом можно было бы получить теперь выражение для растворимости полугидрата, если взять за основу теплоту гидратации (3921 для 27 кг воды) и точку перехода 107°:

$$\lg c - \lg c' = -425{,}8/T + 1{,}12$$

и $\lg c' = 45{,}7475 - 16{,}25\,(108{,}5/T + \lg T)$.

В то время, как упомянутое выше определение Боера-Гиллона при 100° (0,1648), очевидно, относится к гипсу (0,162 согласно Халлету), вероятно, в подобном определении при 119,7° речь идет о полугидрате (что также Джонсон нашел в работающем паровом котле при 121°) — 0,1007 вместо вычисленных 0,127. Это выражение объясняет также высокую растворимость полугидрата при обычной температуре, которая, согласно ⟨данным⟩ Мариньяка, при 25° достигает даже 1 % $CaSO_4$. Однако то, что это выражение не соответствует больше количественным соотношениям, объясняется, пожалуй, неполным расщеплением молекул на ионы в столь концентрированном растворе. Согласно ⟨результатам⟩ Халлета, даже при 25° насыщенный раствор гипса ($\mu = 144{,}5$; $\mu_\infty = 270$) электролитически диссоциирует лишь наполовину.

## IV. СРОДСТВО

Если в знаке сродства искать мерило направления реакции (значение нуля соответствует равновесию), тогда, пожалуй, работу, которую может совершить реакция, следует рассмотреть как наиболее удобный критерий[33*]. Это утверждение вполне согласуется с введенным Гельмгольцем понятием «свободной энергии», которое в свою очередь применяется с предложенными еще ранее Массье и Гиббсом математическими функциями. Собранные сейчас наблюдения над свойствами гипса и т. д. дают возможность использовать преимущества их рассмотрения с точки зрения представления о сродстве. Работа, которую может совершить реакция, измеряется, если эта реакция протекает самопроизвольно при подавлении максимального сопротивления ⟨обратимого процесса⟩, тогда реакция становится, как известно, обратимой и совершает при этом работу, которая не зависит от вида процесса ни прямо, ни косвенно, а только от начального и конечного состояний. Если эта работа определяется, например, для связывания воды сульфатом кальция, то мы исходим из 1 кг-моля воды, чтобы в конце концов достигнуть соответствующего количества гипса. Тогда вода будет

---

[33*] *Van't Hoff J. H.* Études de dynamique chimique. Amsterdam, 1884, p. 177.

испаряться при максимальном давлении ее пара $P_0$, затем уменьшаем обратно давление пара до давления пара полугидрата $P$ и, наконец, конденсируем при $P$ в соприкосновении с поглощающей воду модификацией гипса; тогда затраченная работа в калориях

$$E = 2T \ln (P_W/P)$$

и, поскольку отношения давлений выражаются уравнением

$$\ln P = \ln P_W + A - B/T,$$

получается

$$E = 2T \ln (P_W/P) = 4{,}605T \lg (P_W/P) = 4{,}605T \ (B/T - A),$$

где теплота гидратации $q = 4{,}605\ B$, следовательно, $E = q - 4{,}605\ AT$.

Очевидно, это — простейшая линейная форма, с помощью которой могут быть выражены условия равновесия. Для различных случаев она имеет следующие ниже численные значения:

Образование гипса из полугидрата:

$$E_1 = 2614 - 6{,}875T = 737 - 6{,}88t;\ E_1 = 0;\ t = 107.$$

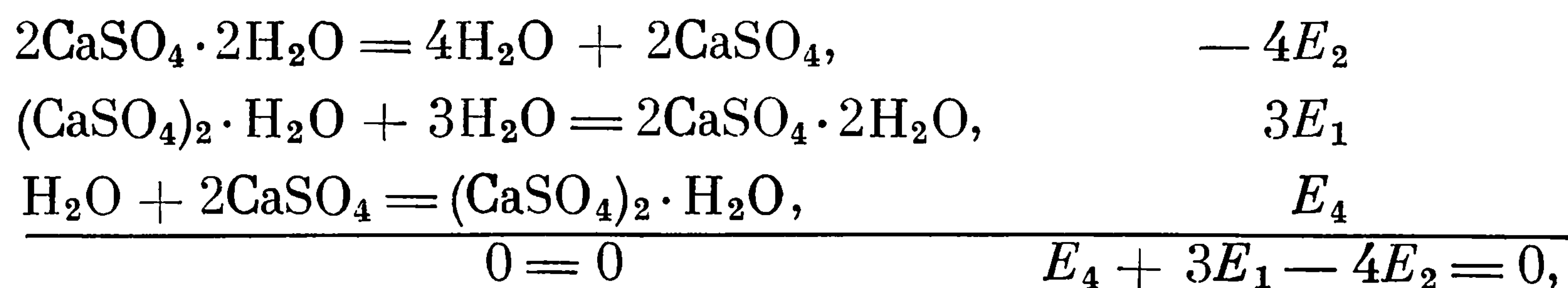
Образование гипса из растворимого ангидрита:

$$E_2 = 2370 - 6{,}478T = 602 - 6{,}48t;\ E_2 = 0;\ t = 93.$$

Образование гипса из обыкновенного ангидрита:

$$E_3 = 2303 - 6{,}843T = 435 - 6{,}84t;\ E_3 = 0;\ t = 63^1/_2.$$

Отсюда затем вычисляются соответствующие величины для образования полугидрата из растворимого и обыкновенного ангидритов $E_4$ и $E_5$, причем суммарная работа для цикла реакций, приводящих к исходному положению, равна (так же как и сумма теплот) нулю:



$$2CaSO_4 \cdot 2H_2O = 4H_2O + 2CaSO_4, \qquad -4E_2$$
$$(CaSO_4)_2 \cdot H_2O + 3H_2O = 2CaSO_4 \cdot 2H_2O, \qquad 3E_1$$
$$H_2O + 2CaSO_4 = (CaSO_4)_2 \cdot H_2O, \qquad E_4$$
$$0 = 0 \qquad E_4 + 3E_1 - 4E_2 = 0,$$

следовательно, $E_4 = 4E_2 - 3E_1$.

Образование полугидрата из растворимого ангидрита:

$$E_4 = 197 - 5{,}28t,\ E_4 = 0;\ t = 37.$$

Образование полугидрата из обыкновенного ангидрита:

$$E_5 = -471 - 6{,}72t;\ E_5 = 0;\ t = -70.$$

Если мы эти значения перенесем на рис. 2, то получим наглядную картину всех теперь объясненных условий образования и представление о некоторых дальнейших выводах.

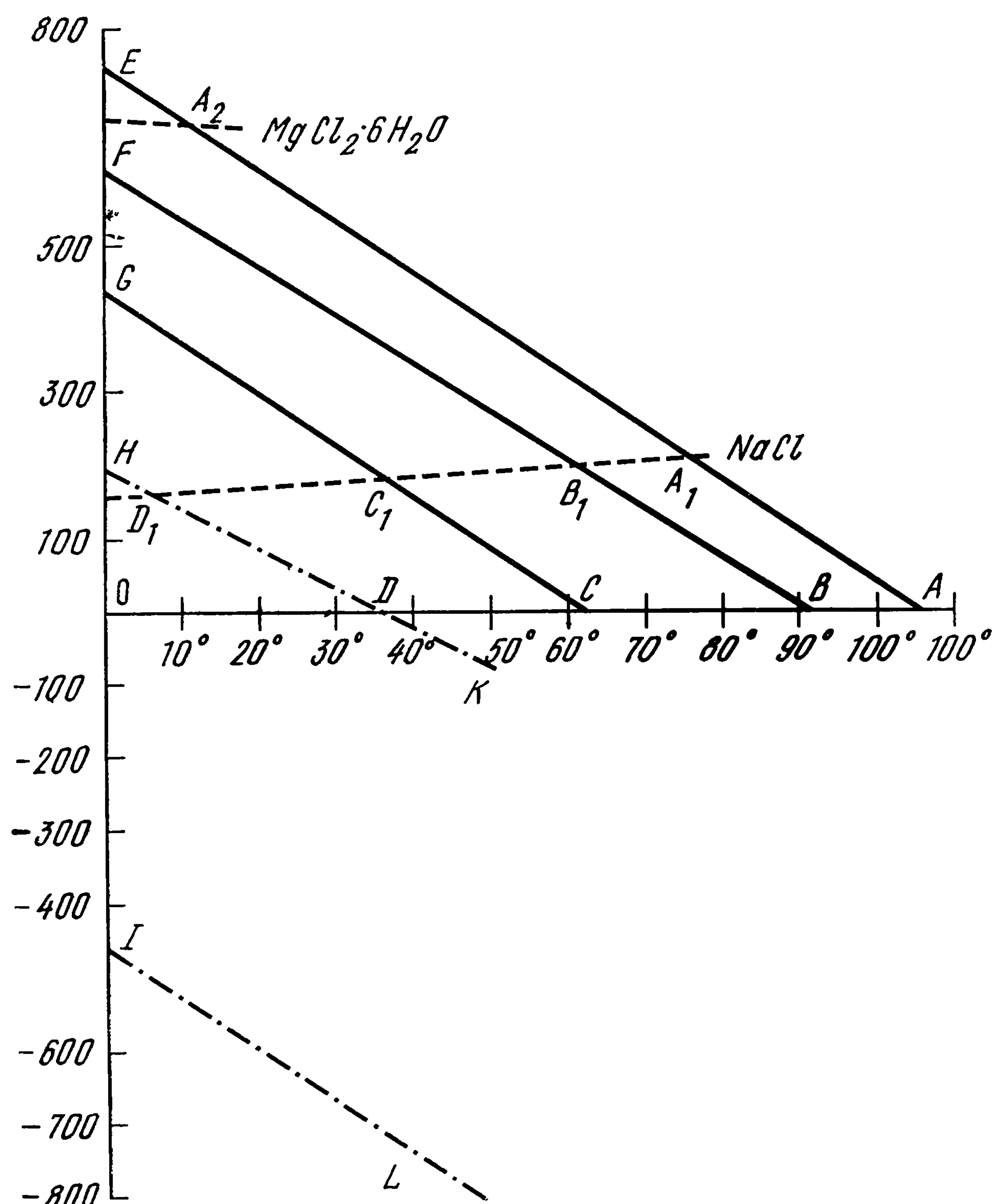



Рис. 2

## а. Точки перехода

Три исследованные главные точки перехода, при которых гипс отщепляет воду с образованием полугидрата, растворимого или нерастворимого ангидрита, показываются как точка пересечения *A*, *B* и *C* с горизонтальной осью, где сродство безводных форм гипса к воде будет отрицательным.

Четвертая точка перехода *D* оказывается при 36° и указывает на возможность отщепления воды из полугидрата при образовании растворимого ангидрита. Эту температуру можно определить как температуру, при которой растворимый ангидрит с водой не образует более полугидрата, что подтверждается калориметрическими наблюдениями Клоца [34*] при обычной температуре. Допустим также и второй путь, в то время как при 36° в полугидрате проявляется максимальное давление водяного пара, если там расположена точка перехода. Очень вероятно, с этим связано и наблюдавшееся Доннаном при 72° высокое давление пара, которое близко к максимальному.

Пятая точка перехода полугидрата в обыкновенный ангидрит лежит ниже нуля и не попадает на рис. 2.

[34*] Bull. Soc. chim. France. Sér. 3, 1903, t. 70, p. 172.

### б. Давление пара

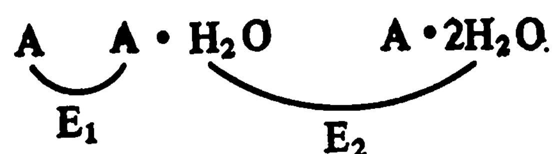
Так же как сродство можно рассчитать из давления пара, можно и, наоборот, по давлению пара определить сродство. Таким образом $E_4$ и $E_5$ связаны с соответствующими максимальными давлениями пара для полугидрата (вместе с растворимым и нерастворимым ангидритом), где

$$2T \ln (P_W/P) = E_4 \quad \text{или} \quad E_5.$$

Из этого вычисляется, как и следовало ожидать, для полугидрата растворимого ангидрита, например, давление пара, которое уже при 36° становится равным давлению насыщенного водяного пара (следовательно оно будет очень высоким, как считал Доннан).

### в. Метастабильность полугидрата

У стабильных промежуточных гидратов сродство к воде должно с отщеплением воды увеличиваться, возьмем, например, простейший случай

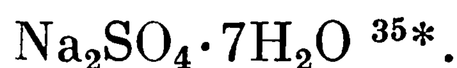



и если $E_1 < E_2$ (следовательно, $P_1 > P_2$), то реакция



$$2AH_2O = A + A2H_2O,$$

являющаяся следствием действия сродства $E_2 - E_1$, всегда возможна, так как значение $E_2 - E_1$ положительно. Одновременно показывает тогда другой гидрат высокое давление пара. На рис. 2 ясно видна метастабильность полугидрата, потому что $E_4$ и $E_5$ меньше, чем $E_1$. О сопутствующем повышенном давлении пара уже шла речь выше; обнаруживается оно также равным образом у метастабильного



$$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$$ [35*].

**Гидратация ангидрита.** На рис. 2 ясно видны различия в отношении гидратации растворимого при обычной температуре и обыкновенного ангидрита. У первого может гидратация до 36° идти самопроизвольно постепенно с образованием полугидрата как промежуточного продукта. В опытах Клоца [36*] это подтверждается наблюдением, что при 145° гипс в воде неожиданно показал появление тепла, как только содержание воды в образце опустилось ниже 7,6%. При соприкосновении с воздухом этот ангидрит быстро поглощал воду до примерного предела 8% (несколько больше, чем полугидрат 6,2%), потому что здесь также образуется немного гипса по сравнению с имевшимся вначале. Для ангидрита это образование промежуточных продуктов исключено, и напрашивается мысль, что такое отрицательное сродство существенно «защищает» [37*] ангидрит при

---

[35*] *Van't Hoff J. H.* Vorlesungen über physikalische und theoretische Chemie. 2. Aufl. Braunschweig, 1903, Bd. 1, S. 62.
[36*] Bull. Soc. Chim. France. Sér. 3, 1903, t. 70, p. 170—172.
[37*] *Van't Hoff J. H.*— Ibid., S. 209.

первом поглощении воды от превращения в гипс. При соприкосновении с проточной водой может, очевидно, поглощение воды происходить самопроизвольно с образованием пересыщенного гипсом раствора, так как ангидрит должен быть значительно более растворимым, чем гипс.

### г. Понижение температуры отщепления ⟨воды⟩ за счет примесей

Найдем зависимость понижения температуры обезвоживания гипса под действием посторонних веществ.

Если мы возьмем в первую очередь поваренную соль, то мы сможем определения давления пара $P$ для насыщенного раствора выразить в следующем виде:

$$\ln P = \ln P_W - 0{,}129,$$

и тогда получаем

$$E = 2T \ln (P_W/P) = 162 + 0{,}59t,$$

величину которой можно нанести почти горизонтальной линией на рис. 2 в точках пересечения $C_1$, $B_1$ и $A_1$; она показывает три пониженные точки перехода: 35, 62 и 76°.

Для раствора хлорида магния формула

$$\ln P = \ln P_W + 0{,}055 - 160/T$$

дает также почти горизонтальную линию, которая указывает на низкую температуру образования полугидрата —11° ($A_2$ на рис. 2).

Другие, ранее рассмотренные ненасыщенные растворы солей могут тоже просто отображаться ⟨на графике⟩ (см. рис. 2).

**Влияние давления на точку перехода.** Если известна работа, которую может совершить данное превращение гипса и его производных, можно также проследить влияние давления. Превращению, сопровождаемому изменением объема $\Delta V$, очевидно, благоприятствует повышение давления, в то время как давление может совершить при этом работу, ⟨равную⟩ $AP\Delta V$ ($P$, кг/м$^2$; $\Delta V$, м$^3$; $A = 1/425$).

Если противоположное превращение может совершить работу $E$, то появляется ⟨следующее⟩ условие равновесия: $E = AP\Delta V$. Применив это выражение для выяснения образования ангидрита из гипса, мы имеем

$$E = 435 - 6{,}84t$$

для работы, которую может совершить связывание 1 кг-моля воды в ангидрит при образовании гипса. Если возьмем для молекулярных объемов при 25° ⟨следующие данные (табл. 15)⟩, то обнаружим при образовании гипса сжатие (0,00389 м$^3$/на 1 кг-моль $H_2O$), которому, следовательно, благоприятствует давление. Оно может существовать и выше обычной температуры образования ($63^1/_2$°), а именно соответствует повышению на 1° давления в атмосферах ($n$):

$$6{,}84 = (1/425)\cdot 10\,333\cdot 0{,}00389n, \quad n = 72.$$

⟨Таблица 15⟩

| Вещество | Молекулярный вес | Удельный вес | Молекулярный объем |
|---|---|---|---|
| $CaSO_4$ | 136,16 | 2,97 | 45,85 } |
| $2H_2O$ | 2·18,016 | 0,997 | 2·18,07 } 81,99 |
| $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | 172,19 | 2,32 | 74,22 |

Если вода может удаляться из системы, то образование ангидрита сопровождается сжатием (0,01419 м³/кг-моль $H_2O$). Давление будет способствовать этому процессу и температура образования ангидрита в таких условиях снижается на 1° при следующем давлении в атм

$$6{,}84 = (1/425) \cdot 10\ 333 \cdot 0{,}01419n, \quad n = 20.$$

## V. ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ ГИПС, ИЛИ ТАК НАЗЫВАЕМЫЙ ЭСТРИХГИПС

Для полноты исследования нужно наконец еще изучить технически важную форму гипса, которую обычно называют гидравлический, или эстрихгипс. Его получают путем обжига натурального гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. В то время как при его переработке в строительный гипс $(CaSO_4)_2 \cdot H_2O$, так называемой «варке» гипса, температура не превышает 120—130°, при получении обжигом эстрихгипса используют более высокие температуры. Соответственно этому образуется безводный продукт. Однако мы работали не с так называемым мертвообожженным гипсом: у эстрихгипса не была еще утрачена способность связывать воду. Все же связывание ⟨у эстрихгипса⟩ происходит гораздо дольше, чем у строительного гипса. Последний, как известно, затвердевает примерно за четверть часа, тогда как эстрихгипс застывает лишь через несколько дней, а для полного поглощения им расчетного количества воды требуются недели.

### а. Состав и структура эстрихгипса

Некоторые указания в литературе позволяют предположить, что эстрихгипс — основной сульфат [38*]. Потому сначала проанализован продажный эстрихгипс. Анализ показал состав: 38,6% CaO, 54,3% $SO_3$ и посторонние примеси [39*].

Отсюда вычисляется молекулярное соотношение CaO : $SO_3$ 1,01 : 1. Следовательно, продукт представляет собой ангидрит сернокислого каль-

---

38* Цулковский сообщает, что при обжиге гипса в печи Перрота этот материал довольно легко разлагается, образуя известь и выделяя серную кислоту и кислород. Рауль в 1881 г. (C. r. Acad. Sci., t. 92, p. 1110, 1457) представил Французской академии наук изделия, отлитые из основного карбоната кальция; они были похожи на гипсовые отливки, но значительно тверже.

39* Больше всего присутствует сульфида кальция; кроме того, примеси, нерастворимые в калийной щелочи.

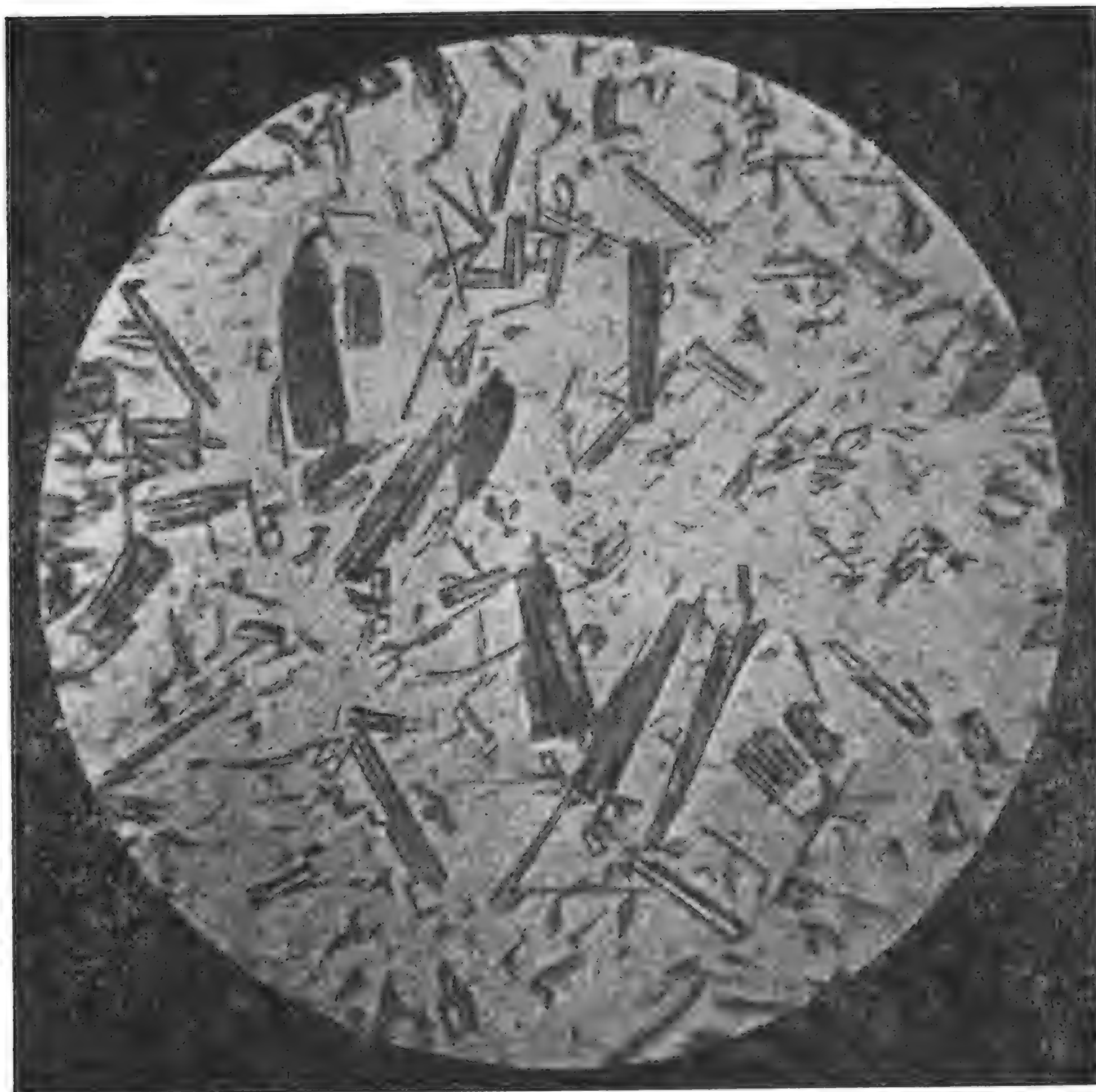


Рис. 3

ция без существенного избытка извести. Мы смогли установить другим путем присутствие только незначительных количеств извести: 1,134 г образца $3^1/_2$ ч кипятили с 75 мл 0,425-нормального раствора едкого кали, затем добавляли 125 мл соляной кислоты равной нормальности; при этом все растворялось вплоть до малых примесей. На обратное титрование понадобилось теперь 47,8 мл калийной щелочи, что, следовательно, указывает на содержание свободной извести, соответствующее 125 — (75 + 47,8) = = 2,2 мл, по весу — 0,026 г, или около 2% от общего веса образца.

После этого установления состава осталось лишь выяснить, как ведет себя эстрихгипс по отношению к обеим известным модификациям ангидрита сульфата кальция — естественного и растворимого.

С самого начала можно было бы предположить, что эстрихгипс не индивидуальное вещество, а смесь двух модификаций ангидрита. Однако эт-



**Рис.** 4

представление не подтвердилось; скорее обе формы кажутся связанными непрерывным рядом промежуточных продуктов.

Первое указание на это дало нам микроскопическое исследование. Эстрихгипс, как показано на рис. 3, состоит из отчетливо различаемых иголочек; они имеют форму кристаллического полугидрата, как это видно на рис. 4 из препарата, приготовленного с азотной кислотой. Гипс выглядит часто совершенно иначе, чем показано на рис. 5. Поскольку экстрихгипс отличается от полугидрата тем, что он безводный, кристаллы на рис 3 псевдоморфны кристаллам на рис. 4. Ввиду этого поразительного кристаллического состояния мы при исследовании не только изучали реальное влияние температуры обжига, но и предполагаемое влияние.

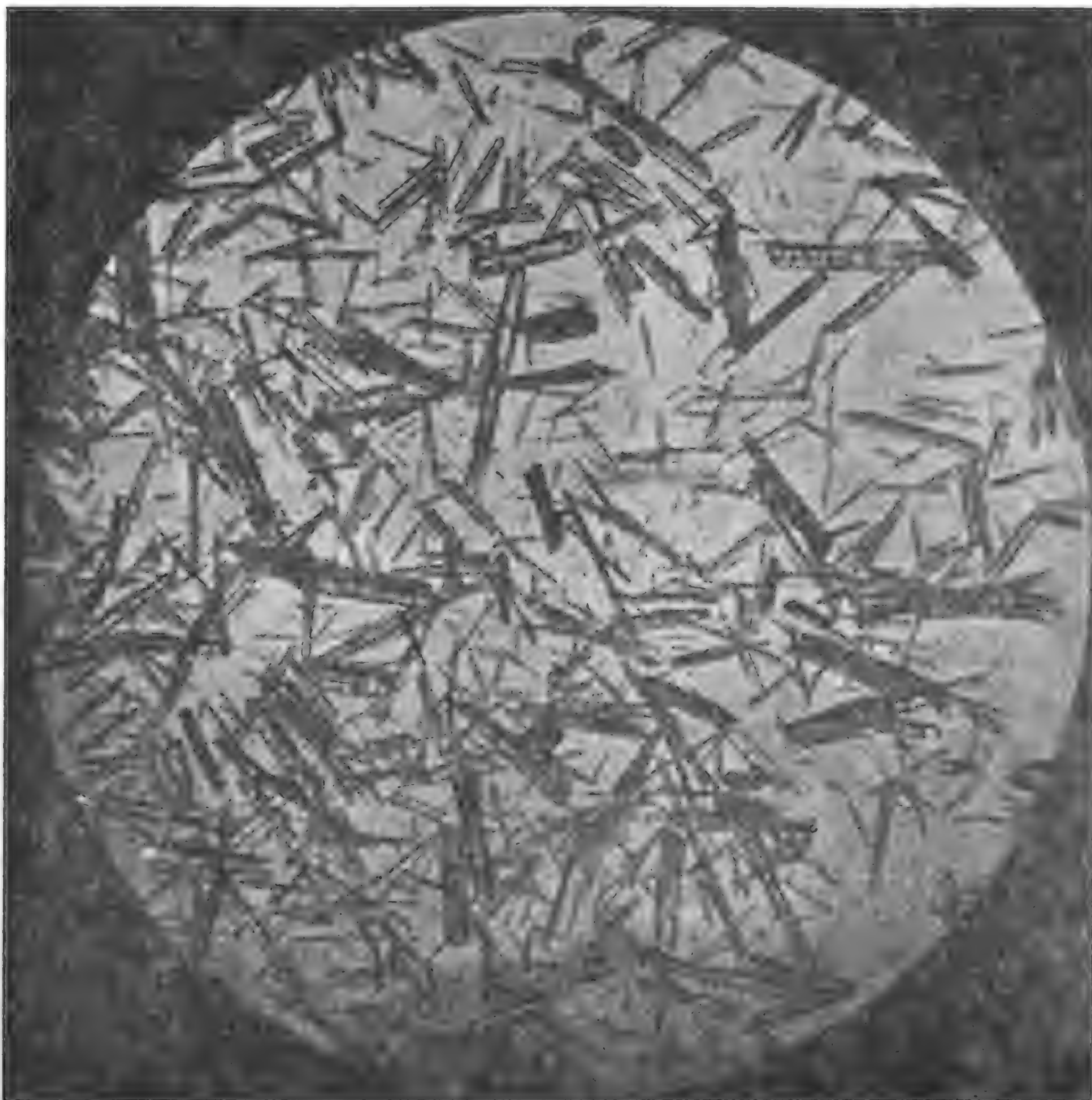


Рис. 5

### б. Влияние температуры обжига на затвердевание эстрихгипса

Для определения способности к затвердеванию рекомендуется именно в первую очередь проследить сам процесс, как он протекает на практике. Мы не упустили этого, проводя процесс в небольшом масштабе. Однако для его успешного изучения потребовалось разработать способ, который позволил бы строго количественно определить затвердевание. Таким способом оказалось удобным измерение объема при затвердевании и взвешивание поглощенной воды.

1. *Изменение объема при затвердевании.* В уже ранее описанной аппаратуре при 25° смешивалось известное количество эстрихгипса с гипсовой водой и исследовалось сжатие в калиброванном капилляре ⟨(табл. 16)⟩.

⟨Таблица 16⟩

| Время | Уровень, мм | Время | Уровень, мм | Время | Уровень, мм | Время | Уровень, мм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 мин | 405 | 1 дн | 370 | 8 дн 6 ч | 322 | 18 дн | 290 |
| 6 мин | 395 | 1 дн 7 ч | 365 | 9 дн 22 ч | 314 | 19 дн | 288 |
| 11 мин | 393 | 3 дн | 349 | 11 дн | 309 | 20 дн | 285 |
| 16 мин | 392 | 4 дн 4 ч | 342 | 14 дн | 301 | 21 дн | 282 |
| 45 мин | 390 | 5 дн | 338 | 15 дн | 297 | 22 дн | 279 |
| 100 мин | 388 | 7 дн | 327 | 15 дн | 295 | 53 дн | 243 |
| 430 мин | 383 | | | 17 дн | 292 | | |

Наблюдаемое уменьшение объема соответствует ожидаемому с учетом молекулярных объемов



$$CaSO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O; \qquad \Delta V = 7{,}77.$$

Найденное уменьшение объема удовлетворяло также и количественно этому требованию, причем 11,63 г эстрихгипса показывали расширение в 0,63 мл, или 0,054 мл/г (в то время как по расчету — 0,057). Следует добавить, что такое содержание воды в полученной массе (20,6%) соответствовало содержанию воды при полном превращении в гипс (20,9%). Это наблюдение находится в полном соответствии с уже упоминавшимся мнением, что эстрихгипс является индивидуальным веществом, а не смесью растворимого и нерастворимого ангидритов; последняя не превратилась бы в это время в гипс.

С помощью такого метода мы проследили затем влияние, которое оказывает температура обжига на способность к отщеплению воды. Особенно мы проверяли при этом противоречивые данные [40*]: образуется ли эстрихгипс, отщепляющий воду самопроизвольно, при температуре, которая лежит выше температуры обжига гипса, намертво или же при повышенной температуре способность связывать воду постепенно пропадает [41*]. Решение этого вопроса важно, так как, согласно первоначальным данным, мертвообожженный гипс и также природный ангидрит при соответствующем обжиге могли будто бы получить способность связывать воду. Однако уже теперь можно отметить, что мы только наблюдали равномерное уменьшение способности связывать воду с растущей температурой.

В этой связи уже раньше было установлено, что ангидрит, полученный при 100°, еще быстрее затвердевает, чем строительный гипс, и из результатов ранее рассмотренных опытов Клоца вытекает, что это почти моментальное связывание воды обусловлено образованием полугидрата.

---

40* Das kleine Gipsbuch, 1901, S. 15.
41* *Mac Caleb* — Amer. Chem. J., 1890, vol. 11, p. 34.

О подлинном обжиге можно говорить лишь при температуре свыше 190°, так как только тогда из полугидрата выделяется вода с важной для использования этого процесса в промышленности скоростью. Потому нагревались в первую очередь хорошо кристаллизованные (полученные из гипса с помощью азотной кислоты) пробы полугидрата при 200 и 300° в течение 10 ч. Измерение объемным методом показало в последних уменьшение способности ⟨связывания воды⟩:

200°, 2,624 г, капилляр : 1 мм = 0,00382 мл

| Время | 1 мин | 6 мин | 26 мин | 35 мин | 172 мин | $23^{1}/_{2}$ ч | 46 ч | ∞[42*] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Уровень, мм | 491 | 481 | 472 | 464 | 463 | 459 | 456 | 456 |

300°, 2 г, капилляр : 1 мм = 0,00323 мл

| Время | 1 мин | 20 мин | 28 мин | 86 мин | 122 мин | 7 ч | 21 ч | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Уровень, мм | 506 | 500 | 499 | 496 | 495 | 493 | 487 | 472 |

Оказывается, что гипс, нагретый при 300°, медленнее затвердевает, чем нагретый до 200°. После $23^{1}/_{2}$ ч, например, в первом случае охватывалось 92%, во втором через 21 ч — 56%.

Поскольку эти результаты позволяют предположить, что эстрихгипс не является продуктом, получаемым при более высокой температуре, чем мертвообожженный гипс, и что мертвый обжиг происходит сразу после образования эстрихгипса, мы нагревали эстрихгипс в течение 10 ч при 400°. Способность к затвердеванию благодаря этому значительно уменьшилась.

Ненагретая проба 2 г, капилляр: 1 мм = 000398 мл

| Время | 1 мин | 8 мин | 44 мин | 6 ч | 23 ч | 6 дн | 13 дн | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Уровень, мм | 546 | 543 | 541 | 540 | 539 | 532 | 528 | 519 |

Ненагретая проба 2 г, капилляр: 1 мм = 0,00323 мл

| Время | 1 мин | 12 мин | 17 ч | 6 дн | 13 дн | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Уровень, мм | 527 | 526 | 523 | 518 | 514 | 494 |

В первом случае, следовательно, после 13 дн затвердевало 67%, в последнем — только 39%.

При анализе пробы мертвообожженного гипса из того же самого источника оказалось, что это был очень хорошо кристаллизованный полугидрат с соответствующим ⟨именно⟩ полугидрату количеством воды (7,3% вместо 6,2%).

После короткого обжига продажного эстрихгипса в платиновом тигле на горелке Бунзена был получен наконец мертвообожженный гипс; образец не затвердел даже через несколько недель.

[42*] При предположении сжатия 0,054 см$^3$/г и учитывая первую минуту.

⟨Таблица 17⟩

| Время | ⟨Поглощение при⟩ 200°, г | $\Delta_1$ | ⟨Поглощение при⟩ 300°, г | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,5 | | 0,5 | |
| 1 ч | 0,5027 | 0,0027 | 0,5015 | 0,0015 |
| 3 ч 10 мин | 0,5069 | 0,0042 | 0,5039 | 0,0024 |
| 6 ч 10 мин | 0,5104 | 0,0035 | 0,5060 | 0,0021 |
| 22 ч 5 мин | 0,5413 | 0,0309 | 0,524 | 0,018 |
| 28 ч | 0,5504 | 0,0091 | 0,5266 | 0,0026 |
| 45 ч 30 мин | 0,5665 | 0,0161 | 0,5381 | 0,0115 |
| 52 ч | 0,567 | 0,0005 | 0,5384 | 0,0003 |
| 69 ч 30 мин | 0,576 | 0,009 | 0,544 | 0,0056 |
| 95 ч 30 мин | 0,5868 | 0,108 | 0,5521 | 0,0081 |
| 131 ч 30 мин | 0,6016[43*] | 0,0148 | 0,5688 | 0,0167 |

| Время | ⟨Поглощение при⟩ 300°, г | $\Delta_1$ | ⟨Поглощение при⟩ 400°, г | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,5 | | 0,5 | |
| 1 ч 30 мин | 0,5061 | 0,0061 | 0,5062 | 0,0062 |
| 5 ч 30 мин | 0,51 | 0,0039 | 0,509 | 0,0028 |
| 22 ч 50 мин | 0,5239 | 0,0139 | 0,5187 | 0,0097 |
| 48 ч 50 мин | 0,541 | 0,0171 | 0,5238 | 0,0051 |
| 94 ч 50 мин | 0,5584 | 0,0174 | 0,532 | 0,0082 |

2. Увеличение веса при затвердевании. Точно такой же результат, т. е. постепенное уменьшение способности к связыванию при увеличивающейся температуре, был получен при исследовании количества поглощенной воды во влажном воздухе. Пробы при этом помещались на часовых стеклах под ⟨воздушным⟩ колоколом, рядом с водой. Хорошо кристаллизованный, полученный с помощью азотной кислоты полугидрат нагревали 10 ч до 200, 300 и 400°. Затем путем взвешивания определяли поглощенные количества воды. Результат приведен в табл. ⟨17⟩.

Образец эстрихгипса, обжигаемый в течение 10 ч при 400°, показал также по этому методу несомненную потерю способности к связыванию воды ⟨(табл. 18)⟩.

---

[43*] Общей гидратации 0,5 г соответствует 0,633.

⟨Таблица 18⟩

| Время | Продажный эстрихгипс | $\Delta_1$ | Нагретый до 400° | $\Delta_2$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,5 | | 0,5 | |
| | | 0,0031 | | 0,0035 |
| 1 ч | 0,5031 | | 0,5035 | |
| | | 0,0015 | | 0,0011 |
| 2 ч | 0,5046 | | 0,5046 | |
| | | 0,0047 | | 0,0036 |
| 9 ч | 0,5093 | | 0,5082 | |
| | | 0,0037 | | 0,0025 |
| 23 ч 40 мин | 0,513 | | 0,5107 | |
| | | 0,004 | | 0,0027 |
| 72 ч 30 мин | 0,517 | | 0,5134 | |

### в. Влияние кристаллической структуры

В то время как определение влияния температуры можно было проводить как дилатометрически, так и с помощью взвешивания, изучение действия кристаллической структуры в обоих случаях оказалось невозможным ввиду ее неодинаковой поверхности. К тому же и предварительные опыты показали, что оказывает влияние и сохраняемая полугидратом кристаллическая форма: она значительно препятствует мертвому обжигу. Другими словами, аморфный гипс теряет способность к застыванию при обжиге гораздо легче, чем кристаллический, хорошо сформированный полугидрат.

Для уточнения этого обстоятельства использовали три формы гипса:

1. Ярко выраженный кристаллический полугидрат, полученный с помощью азотной кислоты.

2. Слабокристаллический или почти совсем некристаллический продажный алебастровый гипс[6].

3. Гипс, который был получен при взаимодействии строительного гипса с водой в избытке и кристаллы которого — чрезвычайно тонкие иголки — очень легко теряли воду и потом не показывали форму полугидрата.

Эти образцы нагревались в течение 5 мин в платиновом тигле до слабого красного каления и затем помещались с небольшим избытком воды в запаянные трубки для затвердевания. Спустя 24 ч образец № 1 стал заметно тверже и под микроскопом в нем обнаружили кристаллы гипса; обе другие пробы не затвердели и также под микроскопом не показывали изменений. Спустя 3 дня первый образец полностью затвердел и целиком превратился в кристаллический гипс. Алебастровый гипс оставался мягким, но все же менее мягким, чем совершенно не изменившийся третий об-

разец. Спустя 12 дн алебастровый гипс под микроскопом показывал определенное количество кристаллов гипса, а в третьем образце попадались лишь одиночные кристаллы.

Существенным результатом этого исследования, таким образом, является то, что при обжиге гипса после полного обезвоживания, которое происходит при 190°, сначала ⟨у него еще⟩ сохраняется способность к связыванию воды, а затем постепенно за счет более длительного нагрева или более высокой температуры она исчезает. Сохраняющаяся кристаллическая форма, которая, пожалуй, обусловлена обжигом без предварительного растрескивания, затрудняет этот, так называемый мертвый, обжиг. Это, очевидно, имеет важное значение для производства.

Мы не нашли даже намека ⟨справедливости⟩ положения, что только выше температуры «мертвого обжига» появляется новая способность к связыванию воды: это дало бы возможность использовать также природный ангидрит для получения эстрихгипса, хотя природный ангидрит после нагревания также оказывается несколько легче растворимым.

# РАЗДЕЛ II

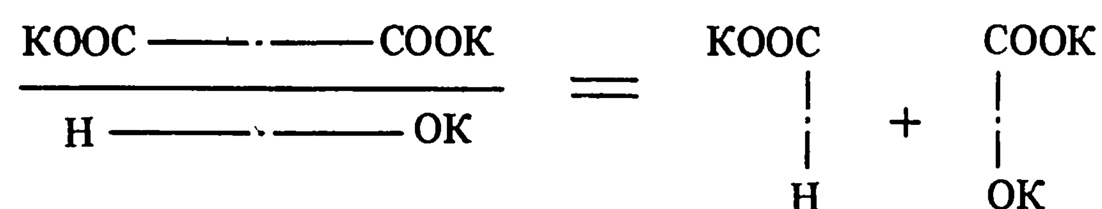
# СТЕРЕОХИМИЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

# 1

# О НОВОМ СИНТЕЗЕ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ[1]

Как известно, одноосновные кислоты из ряда уксусной кислоты могут быть получены синтетически различными способами: прежде всего из цианидов спиртовых радикалов, затем путем воздействия углекислоты на соединения этих радикалов со щелочными металлами и, наконец, путем действия окиси углерода на гидрат окиси калия, соответственно на этилат. Так как щавелевая кислота при нагревании ее солей с гидратом окиси калия легко образует муравьиную кислоту ⟨по реакции⟩:

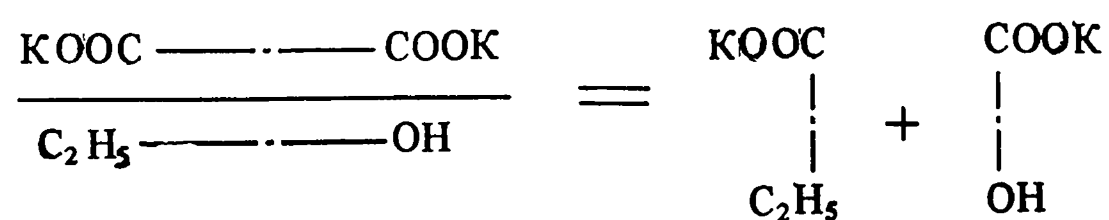
щавелевокислый калий




гидрат окиси калия

то можно предположить, что при замещении гидрата окиси калия этилатом должна была образоваться пропионовая кислота [2]:

щавелевокислый калий




этилат калия

Эта мысль побудила меня подвергать нагреванию щавелевокислый калий с сухим этилатом натрия. При этом отгонялись маслянистые продукты, которые до сих пор не были изучены, но которые, кажется, содержат подобные ацетону вещества. Остаток выщелачивался водой, раствор насыщался серной кислотой и отгонялся. Сильнокислый дистиллят, в котором легко можно было обнаружить муравьиную кислоту, имел, кроме того запах пропионовой кислоты. Дистиллят нейтрализовывали, высушивали досуха и потом с помощью двойного разложения получали серебряную соль. Ее кипятили с водой, чтобы разложить муравьиную кислоту, а затем фильтровали. Из раствора при стоянии осаждались небольшие чешуйки серебряной соли, в которых было найдено 59,9% серебра: пропионовокислое серебро содержит 59,7% серебра. Вероятно, другие кислоты ряда уксусной кислоты могут быть получены тем же способом. Мне не удалось обнаружить бензойную кислоту в продуктах взаимодействия щавелевокислого калия и фенолята калия.

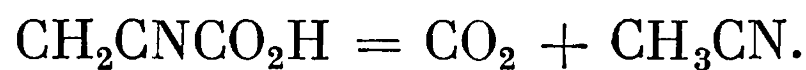
Проведение только что описанных опытов было обусловлено ⟨интересными⟩ результатами Пфанкуха [1*]. При сплавлении соли бензойной кислоты с фенолятом калия, ⟨по данным Пфанкуха⟩, образуется дифенил, при нагревании уксуснокислого калия с фенолятом калия — толуол, а при нагревании соли бензойной кислоты с этилатом натрия — этилбензол. Я повторил эти опыты, стараясь работать по возможности точно по указаниям Пфанкуха. В первой реакции я получил в самом деле немного дифенила, но из продуктов двух других реакций не мог получить ни толуол, ни этилбензол, хотя работал с довольно большими количествами вещества и многократно изменял условия опыта.

# 2

# НЕКОТОРЫЕ ФАКТЫ, ПРОЛИВАЮЩИЕ СВЕТ НА ИСТОРИЮ ОТКРЫТИЯ ЦИАНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ[1]

История исследования циануксусной кислоты далеко еще не закончена, хотя многие ученые занимались получением этой кислоты. Обычно она образовывалась как промежуточный продукт в процессе превращения хлоруксусной кислоты в малоновую. Поскольку в последнее время у некоторых химиков возникли затруднения при ее приготовлении, мне показалось интересным изучить более детально процесс приготовления и свойства циануксусной кислоты, а также способы ее превращения в малоновую кислоту.

В качестве исходного продукта я взял эфир монохлоруксусной кислоты и, соблюдая некоторые условия, получил почти теоретическое количество циануксусной кислоты. Эта кислота представляет собой слегка окрашенные кристаллы, плавящиеся при 80°. Содержание азота по анализу 15,9%, хотя соответственно формуле $CH_2CNCO_2H$ оно должно было составить 16,4%. Циануксусная кислота разлагается при температуре 165° с отщеплением карбоновой кислоты и с образованием жидкости, состоящей преимущественно из ацетонитрила:



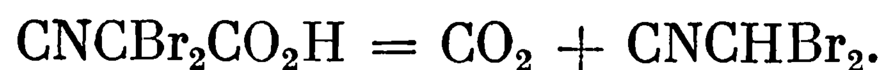
$$CH_2CNCO_2H = CO_2 + CH_3CN.$$

Бром в водном растворе действует уже на холоду на циануксусную кислоту; жидкость сильно разогревается, при этом выделяется углекислый газ и бромистоводородная кислота, образуется бромистый аммоний и бромоформ, которые можно выделить отгонкой с водяным паром.

Из верхнего слоя жидкости в эфире выделяются кристаллы, которые плавятся при 142°. По-видимому, это дибромацетонитрил. Анализ показал содержание в этом соединении азота 7,23% и брома 80,36%. Расчет для формулы $CHBr_2$—CN: азота — 7,03% и брома — 80,40%.

[1*] J. prakt. Chem. N. F., Bd. 6, S. 97.

В этой реакции, по-видимому, еще образуется и дибромциануксусная кислота, которая легко разлагается на карбоновую кислоту и дибромацетонитрил:



$$CNCBr_2CO_2H = CO_2 + CNCHBr_2.$$

Дибромацетонитрил в результате вторичной реакции распадается на бромоформ и бромид аммония:



$$CNCHBr_2 + 2H_2O + Br_2 = CHBr_2 + NH_4Br + CO_2.$$

При обработке циануксусной кислоты в спиртовом растворе хлористоводородной кислотой получается уксусно-циановый эфир $CH_2CN—CO_2C_2H_5$ — жидкость, кипящая при 207°. При анализе этого вещества было получено 11,83% N, теоретически ⟨же⟩ оно должно ⟨было⟩ содержать 12,38% N.

В процессе приготовления уксусно-цианового эфира часть кислоты гидратируется и превращается в хлорид аммония и малоновую кислоту.

Уксусно-циановый эфир легко растворяется в аммиаке: при выпаривании этого раствора остаются в осадке кристаллы амида циануксусной кислоты, плавящиеся при 105°. Это вещество содержит $CH_2CNCONH_2$ (найдено 33,94% азота, вычислено 33,33%).

При взаимодействии циануксусной кислоты в соответствующих условиях с поташом или хлористоводородной кислотой образуются аммиак и малоновая кислота.

Мной было получено малоновой кислоты почти 80% от теоретически возможного выхода.

В заключение я хочу добавить к этим результатам исследований (все еще неполным), что этиловый эфир малоновой кислоты ведет себя по отношению к спиртовому раствору поташа точно так же, как и этиловый эфир щавелевой кислоты; он омыляется и превращается в этилмалонат калия (найдено 38,07% калия, вычислено 37,64%).

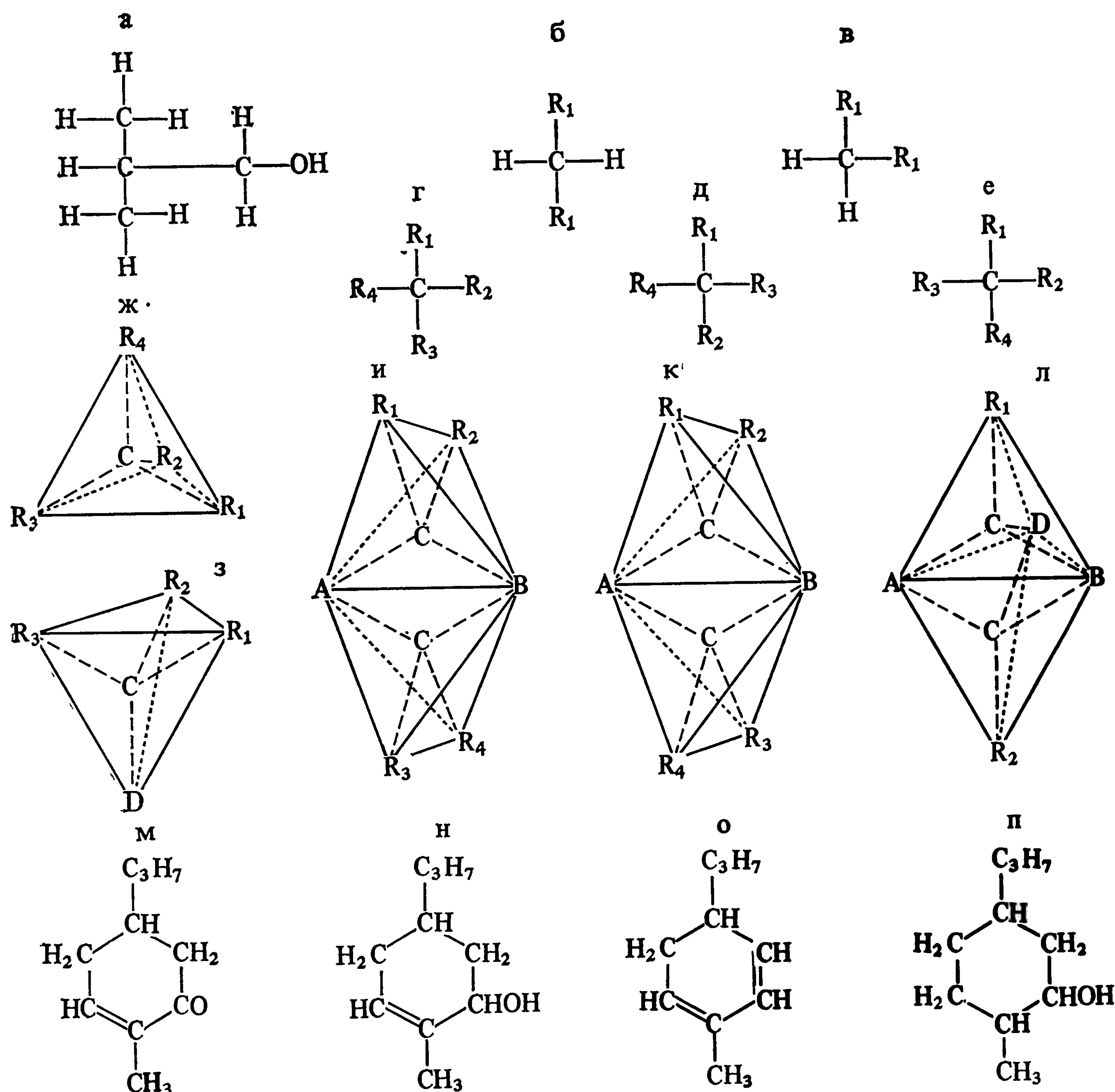
---

# 3

# О СТРУКТУРНЫХ ФОРМУЛАХ В ПРОСТРАНСТВЕ[1]

Я позволю себе суммировать здесь в виде предварительного сообщения некоторые мысли, кажущиеся мне пригодными для приложения на практике, представить их на обсуждение и воспользоваться ими для того, чтобы еще больше уточнить и развить мои идеи. Такова цель, которую я преследую.

Так как исходный пункт нижеследующих соображений находится в химии соединений углерода, я коснусь в данный момент только того, что имеет отношение к последним.




Сейчас все в большей и большей степени признается, что общеизвестные конституционные формулы непригодны для объяснения некоторых случаев изомерии, а причина этого, может быть, заключается в том, что мы не высказываемся достаточно ясно относительно действительного положения (situation) атомов.

Если допустить, что атомы расположены в плоскости — как, например, в случае изобутилового алкоголя ⟨(*а* на рисунке)⟩, где четыре сродства каждого атома углерода изображены в четырех направлениях, находящихся в плоскости и перпендикулярных друг к другу,— и применить эту гипотезу к производным метана (возьмем самый простой случай), полученным последовательным замещением различных атомов водорода на одновалентные группы $R_1$, $R_2$ и т. д., то мы придем к следующему числу изомеров: один для $CH_3R_1$ и для $CH(R_1)_3$; два для $CH_2(R_1)_2$ ⟨(*б* и *в* на рисунке)⟩, для $CH_2(R_1R_2)$ и для $CH(R_1)_2R_2$; три для $CH(R_1R_2R_3)$ и для

$C(R_1R_2R_3R_4)$ ⟨(*г* — *е* на рисунке)⟩, а это число значительно больше того, что известно до сих пор.

Наоборот, теория приводится в согласие с фактами, если принять гипотезу, заключающуюся в том, что сродства атома углерода изображаются направленными к вершинам тетраэдра, в центре которого находится сам этот атом. Тогда число изомеров снижается простым образом: к одному для $CH_3R_1$, $HC_2(R_1)_2$, $CH_2(R_1R_2)$, $CH(R_1)_3$, $CH(R_1)_2R_2$, но к двум для $CH(R_1R_2R_3)$ или в общем случае для $C(R_1R_2R_3R_4)$. В самом деле, если вообразить, что наблюдатель простерт как бы вдоль линии $R_1R_3$ ⟨*ж*, *з* на рис.⟩ с головой в $R_1$, обращенной к линии $R_2R_4$, то $R_2$ может оказаться справа (см. *ж*) или слева (см. *з*); другими словами, *в случае, когда четыре сродства атома углерода насыщены четырьмя различными одновалентными группами, можно получить два и только два различных тетраэдра, которые представляют собой зеркальное отражение* (image spéculaire) *один другого и мысленно никак не могут быть совмещены, т. е. мы имеем дело с двумя структурными формулами изомеров в пространстве.*

По этой гипотезе соединения $C(R_1R_2R_3R_4)$ отличаются от $C(R_1)_2R_2R_3$, $C(R_1)_3R_2$ или $C(R_1)_4$ — разница, которую не передает обычный способ изображения. Согласно последнему способу, между $C(R_1R_2R_3R_4)$ и $C(R_1)_2R_2R_3$ имелась бы такая же большая разница, как и между $C(R_1)_2R_2R_3$ и $C(R_1)_3R_2$ или между $C(R_1)_3R_2$ и $C(R_1)_4$. ⟨Иной случай изомерии изображен на рисунке — *и* — *л*⟩.

Подвергая этот первый результат гипотезы проверке фактами, я надеюсь прийти к убедительному доказательству того, что соединения, обладающие подобным атомом углерода (а именно атомом, соединенным с четырьмя различными одновалентными группами, который мы впредь будем называть асимметрическим), представляют аномалии, относящиеся к изомерии и другим характеристикам,— аномалии, на которые не указывают конституционные формулы, принимавшиеся до сих пор.

## ПЕРВАЯ ЧАСТЬ

### I. ОТНОШЕНИЕ МЕЖДУ АСИММЕТРИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ И СПОСОБНОСТЬЮ К ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

А. *Всякое углеродистое соединение, которое вызывает в растворе отклонение плоскости поляризации, обладает асимметрическим атомом углерода.*

Для того чтобы убедиться в справедливости этого замечания, достаточно рассмотреть следующий краткий список оптически активных соединений, в формулах которых асимметрические атомы углерода, обозначены через C:

этилмолочная кислота[2] $CH_3C \cdot H \cdot OH \cdot COOH$;

аспарагиновая кислота $COOH \cdot C \cdot H \cdot NH_2(CH_2 \cdot COOH)$;

аспарагин $COOH \cdot C \cdot H \cdot NH_2(CH_2CONH_2)$;

яблочная кислота $COOH \cdot C \cdot OH \cdot H(CH_2 \cdot COOH)$;

глутаровая кислота $CH_2OH \cdot C \cdot H \cdot COOH(CH_2 \cdot COOH)$;

винная кислота $COOH \cdot C \cdot H \cdot OH \cdot C \cdot H \cdot OH \cdot COOH$;

декстроза, левулоза, галактоза, мальтоза, сорбин, эйкалин и т. д. $CH_2OH \cdot C \cdot H \cdot OH(C_4H_7O_4)$;

маннит, кварцит, пинит $(C_4H_6O_4) \cdot C \cdot H \cdot OH \cdot CH_2 \cdot OH$;

тростниковый сахар, молочный сахар, мелизитоза, мелитоза, парасахароза и трегалоза; крахмал, инсулин, гликоген, декстрин и арабин, будучи сложными эфирами предыдущих веществ, также содержат асимметрические атомы углерода;

камфора, согласно Кекуле ⟨(см. *м* на рисунке)⟩;

борнеол, согласно ему же ⟨(см. *н* на рисунке)⟩;

камфорная кислота, согласно ему же $CO_2 \cdot H \cdot C \cdot H(C_8H_{14}O)$;

терпентинное масло, построенное ⟨как *о* на рисунке⟩, и ментол, изображаемый, быть может, ⟨как *п* на рисунке⟩.

Что касается активных алкалоидов, белковых веществ и т. д., то их конструкция еще слишком мало изучена, чтобы можно было сделать заключение об отношении между конституцией и активной способностью.

Единственное определенное исключение из вышеуказанного правила, которое я смог отыскать, составляет активный пропиловый алкоголь Шанселя, но, согласно частному сообщению Хеннингера, относительно слабая вращательная способность этого вещества должна быть приписана загрязнениям.

Б. *Производные оптически активных соединений теряют вращательную способность, когда исчезает асимметрия у всех атомов углерода, в противном случае она часто сохраняется.* Здесь достаточно небольшого числа примеров.

Неактивные малоновая, фумаровая и малеиновая кислоты — производные активной яблочной кислоты; неактивные янтарная и тартроновая кислоты — производные активной винной кислоты; неактивный цимол — производное активной камфоры и т. д.

В качестве противоположных примеров можно привести следующие: активная яблочная кислота — производное активной винной кислоты; активная винная кислота — производное активной лактозы; активные глюкозы — производные активных глюкозидов; активный нитроманнит — производное активного маннита; активные камфорная кислота и борнеол — производные активной камфоры; активные соли и эфиры — производные активных кислот и т. д.

В. *Если, наоборот, составить список соединений, содержащих асимметрический атом углерода, то немедленно выясняется, что в довольно большом числе случаев обратное от* (А) *не оп-*

**равдывается, т. е., по-видимому, не все соединения с подобным атомом действуют на поляризованный свет.**

Этот факт может быть приписан одной из следующих трех причин.

1. Такие соединения представляют собой неактивную смесь двух изомеров, которые вследствие большой аналогии в их других свойствах трудно разделить и которые не были изолированы до сих пор.

2. Вращательная способность часто оставалась недостаточно изученной либо вследствие малой растворимости многих соединений, либо вследствие малости удельной вращательной способности, как это, например, имеет место в случае маннита.

3. Условие «асимметрический углерод» недостаточно для оптической активности, так как последняя зависит не только от различия между собой групп, примыкающих к атому углерода, но также и от собственной природы.

Каково бы ни было объяснение, отмеченные факты указывают все-таки на вероятное существование связи между конституцией и активной способностью — вывод, который при отсутствии более убедительных соображений можно применить в следующих случаях.

1. Какое-либо соединение, отклоняющее поляризованный свет, содержит, вероятно, асимметрический атом углерода; поэтому в случае, когда конституция пока еще не выяснена, появляется довод для того, чтобы отдать предпочтение определенной формуле, что позволяет, между прочим, сделать выбор путей для синтеза.

**Пример.** Активный амиловый алкоголь с асимметрическим атомом углерода может иметь только формулу





Эта мысль была высказана также, хотя и исходя из совершенно других соображений, Эрленмейером.

2. Какое-либо соединение, которое до сих пор не имело физического изомера, действующего на поляризованный свет, может рассматриваться с определенной степенью вероятности как не содержащее асимметрического атома углерода. Это заключение может быть применено тем же путем, как и предыдущее: так, лимонная кислота, принимая во внимание образование аконитовой и трикарбаллиловой кислот, может быть построена только в соответствии с одной из двух формул:







Отсутствие оптической способности делает предпочтительной вторую из этих формул, поскольку первая содержит асимметрический атом углерода. Я надеюсь в соответствии с этим получить данную кислоту по методу Франкланда и Дуппы из щавелевого и иодуксусного эфиров, взаимодействующих в присутствии цинка.

В заключение можно с некоторой надеждой на успех наметить границы области активных соединений, т. е. указать на самые простые соединения, обладающие оптической способностью.

Самый простой активный одноатомный алкоголь будет, например,



$$CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Самая простая активная одноатомная кислота



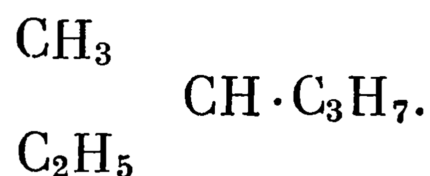
$$CH_3 \cdot CH \cdot COOH \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Самый простой активный двухатомный алкоголь



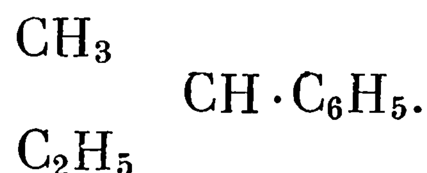
$$CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Самый простой активный насыщенный углеводород



$$\begin{matrix} CH_3 & \\ & CH \cdot C_3H_7. \\ C_2H_5 & \end{matrix}$$

Самый простой активный ароматический углеводород



$$\begin{matrix} CH_3 & \\ & CH \cdot C_6H_5. \\ C_2H_5 & \end{matrix}$$

В то же время вероятно, что некоторые ряды совсем не будут обладать вращательной способностью, как, например:

нормальные углеводороды $CH_3(CH_2)_nCH_3$;
нормальные алкоголи $CH_3(CH_2)_nCH_2 \cdot OH$;
нормальные кислоты $CH_3(CH_2)_nCOOH$ и т. д.

Самым замечательным все-таки будет то, что, согласно сказанному выше, CHBrClI, вероятно, может быть расщеплен на два изомера, действующих на поляризованный свет.

## II. ОТНОШЕНИЕ МЕЖДУ АСИММЕТРИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ И ЧИСЛОМ ИЗОМЕРОВ

Если асимметрический углерод, может быть, и не делает оптически активными все соединения, в которые он входит, тем не менее, согласно основной гипотезе, он должен вызывать изомерию, проявляющуюся тем или иным способом; вследствие этой изомерии число изомеров, которые можно предвидеть при помощи современных структурных формул, удвоится, когда имеется только один асимметрический углерод, и увеличится в большей степени, если имеется несколько таких атомов.

В самом деле, мне кажется, что можно указать на соединения, проявляющие очевидную аномалию, которую Вислиценус обозначил наименованием «геометрическая изомерия», отметив тем самым недостаточность ходячих (courants) представлений, но не формулируя, однако, гипотезы, лучше подходящей к фактам.

Из таких соединений, на мой взгляд, можно назвать: кислоты этилиденмолочные, в которых находится по одному только асимметрическому атому; кислоты винные, дибром- и изодибромянтарные, цитра, ита- и мезобромпировинные, цитра-, ита- и мезояблочные, маннит и его изомеры, декстрозу и ее изомеры, а также, может быть, терпентинное масло, сахара и т. д. с их изомерами — все соединения, в которых несколько атомов асимметрического углерода способствуют увеличению числа изомеров.

## ВТОРАЯ ЧАСТЬ

До сих пор мы исследовали значение рассматриваемой гипотезы для соединений, в которых (за исключением нескольких ароматических тел) атомы углерода соединены между собой единичным сродством. Теперь рассмотрим также **новый способ изображения для соединений с атомами углерода, связанными двойными связями.**

Одна двойная связь образно передается двумя тетраэдрами, соприкасающимися по ребру ⟨*и* на рисунке⟩, *A* и *B* изображают связь двух атомов углерода; $R_1R_2R_3$ и $R_4$ — одновалентные группы, насыщающие другие, оставшиеся свободными сродства этих атомов углерода.

Если $R_1R_2R_3$ и $R_4$ — одни и те же группы, мысленно можно построить лишь единственную фигуру, и то же самое имеет место, если тождественны только $R_1$ и $R_2$ или $R_3$ и $R_4$; **но если одновременно $R_1$ отличается от $R_2$ и $R_3$ от $R_4$, чему, впрочем, не мешает возможная идентичность $R_1$ и $R_3$, $R_2$ и $R_4$, можно построить два изображенных *и* и *k* на рисунке геометрических тела, разница между которыми заключается в относительном положении групп $R_1$ и $R_2$ сравнительно с $R_3$ и $R_4$; несходство этих фигур, число которых сводится к двум, указывает на случай изомерии, не передаваемый обычным способом изображения.**

Обратившись к фактам, можно, я полагаю, встретить среди органических соединений случаи, которые могут быть истолкованы таким именно способом.

1. Кислоты малеиновая и фумаровая, чья изомерия не нашла еще правдоподобного объяснения (я считаю также неприемлемой гипотезу двухвалентного углерода, ввиду того что последний может по особым причинам существовать без удвоения молекулы только в окиси углерода и карбиламинах). В этих кислотах действительно осуществляется вышеуказанное условие: два атома углерода при двойной связи несут каждый две одновалентные группы, отличающиеся друг от друга H и COOH.

2. Кислоты броммалеиновая и бромфумаровая; объяснение этой изомерии совершенно такое же: надо лишь заменить в фумаровой и малеиновой кислотах один ⟨атом⟩ H на один ⟨атом⟩ Br.

3. Кислоты цитра-, ита- и мезоконовые. Если принять для пировинной кислоты формулу

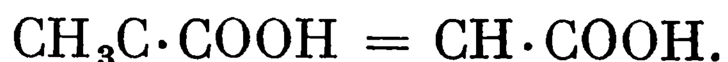


$$CH_3 \cdot CH \cdot COOH \cdot CH_2 \cdot COOH,$$

то для упомянутых кислот остаются лишь формулы



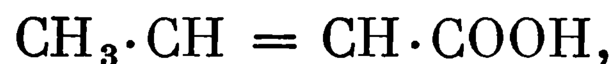
$$CH_2{=}C \cdot COOH \cdot CH_2 \cdot COOH,$$



$$CH_3C \cdot COOH = CH \cdot COOH.$$

Если бы последняя не заключала в себе, в соответствии с предлагаемым мной изображением, два изомера (вероятно, кислоты итаконовую и цитраконовую), нельзя было бы дать никакого приемлемого объяснения ⟨существованию такой изомерии⟩.

4. Кислоты кротоновые — твердая и жидкая. Конституция твердой кротоновой кислоты, согласно ⟨представлениям⟩ Кекуле, не вызывает сомнения:



$$CH_3 \cdot CH = CH \cdot COOH,$$

для жидкой кротоновой кислоты остается поэтому (как это принимается) лишь формула



$$CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot COOH,$$

способная объяснить различие.

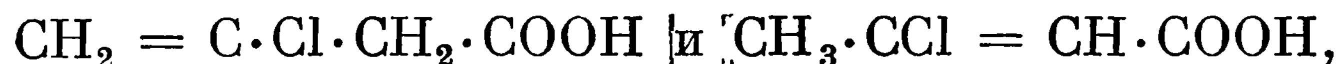
Но если принять во внимание следующие факты, относящиеся к этой кислоте:

а) при сплавлении с KOH она дает, согласно Гемилиану, только уксусную кислоту;

б) окислители превращают ее, согласно тому же автору, в уксусную кислоту, щавелевую кислоту и, не прямо через последнюю, в угольную кислоту;

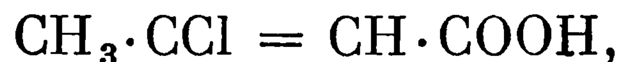
в) при 170—180° она превращается в твердую кротоновую кислоту, то можно опять-таки согласно Гемилиану сказать, не остается фактов, подтверждающих формулы $CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot COOH$; ⟨напротив⟩, все будет говорить в пользу изомера $CH_3 \cdot CH = CH \cdot COOH$ точно так же, как в случае фумаровой и малеиновой кислот. В самом деле, формула $CH_3 \cdot CH = CHCOOH$ удовлетворяет условиям, соблюдение которых требует моя гипотеза для ⟨существования⟩ двух изомеров: два атома углерода при двойной связи, свободные сродства каждого из которых насыщены двумя различными одновалентными группами, а именно здесь H и $CH_3$, H и COOH.

5. Хлоркротоновая и хлоризокротоновая кислоты Гейтера



$$CH_2 = C \cdot Cl \cdot CH_2 \cdot COOH \text{ и } CH_3 \cdot CCl = CH \cdot COOH,$$

согласно результатам Фрелиха, при обработке водородом в момент выделения дают кислоты, упомянутые в п. 4, так что их общей конституцией будет



$$CH_3 \cdot CCl = CH \cdot COOH,$$

и их случай изомерии укрепляет, следовательно, мою гипотезу.

## ТРЕТЬЯ ЧАСТЬ

Теперь остается ⟨лишь⟩ сказать об атомах углерода при тройной связи, таких, как в ацетилене. Тройная связь изображается в таком случае двумя тетраэдрами, у которых совпадают три вершины, т. е. по одной из их граней ⟨*л* на рисунке)⟩; *ADB* — тройная связь, $R_1$, $R_2$ — одновалентные группы, которыми насыщаются два оставшихся сродства углерода. Новая гипотеза не приводит здесь ни к какому разногласию с общепринятыми взглядами.

В заключение, я думаю, следует заметить, что:

1) новая гипотеза не оставляет необъясненным ничего из того, что ясно выражено при помощи обычной концепции;

2) на некоторые свойства и случаи, которые не разъясняет современная теория, предложенная гипотеза проливает кое-какой свет;

3) наконец, мое замечание относительно соединений, активных в растворенном состоянии, т. е. относительно активных молекул, примыкает к взглядам, высказанным Раммельсбергом относительно активных кристаллов. В самом деле, этот ученый, расширяя наблюдения Гершеля и Пастера, утверждает, что свойство действовать в твердом состоянии на плоскость поляризации (следовательно, как в виде активных кристаллов, составленных из неактивных молекул, так и в виде неактивных кристаллов, составленных из активных молекул) совпадает с появлением двух кристаллических форм, которые не полностью тождественны, но представляют зеркальное изображение друг друга. Ясно, что здесь речь идет о расположении (arrangement) молекул в активном кристалле, совершенно аналогично асимметрическому расположению групп атомов в активной молекуле, согласно моей гипотезе — расположению, вследствие которого ни активные кристаллы, рассмотренные Раммельсбергом, ни активные молекулы, изображенные в общем виде на рисунке ⟨*ж* и *з*⟩, не обладают плоскостью симметрии.

---

# 4

# ИДЕНТИЧНОСТЬ СТИРОЛА И ЦИННАМОЛА, НОВОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ СТИРАКСА[1]

Когда Копп[1*] обнаружил, что вещество $C_8H_8$ из коричной кислоты (циннамол) идентично с тем же веществом из стиракса (стирол), Бертло[2*] показал, что последнее было активно и имело другую теплоту поляризации. Для химиков, которые не ищут взаимосвязи между оптической активностью и строением, нет абсолютно ничего примечательного в этих дан-

[1*] C. r. Acad. Sci., 1845, t. 21, p. 1376.
[2*] Ibid., 1867, t. 64, p. 818.

ных. Но недавно [3*] я высказался о такого рода взаимосвязи на основе рассмотрения формулы в пространстве и вывел три правила:

1. Вещество, активное в растворе, содержит один атом углерода, связанный с четырьмя отличающимися друг от друга группами $C(R_1R_2R_3R_4)$[4*].

3. Такое вещество является производным бензола по крайней мере с двумя боковыми цепями.

3. Этому веществу подходит общая формула

$$C(R_1R_2) = C_{2n+1} = C(R_1R_2).$$

Недостаток места не позволяет пойти дальше в обосновании высказанного; достаточно отметить, что вещество $C_6H_8CH = CH_2$ не относится к упомянутому выше и, следовательно, по моим представлениям, не могло быть ⟨оптически⟩ активным. Поэтому я заново начал свое исследование. Из 10 кг стиракса было получено 40 г жидкого масла, которое действительно вращает ⟨плоскость поляризации света⟩ влево; в то время как Бертло дал —3°, я нашел —5°,543; это утвердило меня в предположении, что ⟨в веществе⟩ возможна примесь. Действительно, полимеризацией стирола и последующей отгонкой из 8 г описанной выше жидкости можно было получить продукт состава

82,42% C; 8,48% H; 9,10% O

и после повторной перегонки — состава

80,31% C; 9,24% H; 10,48% O,

который по своим свойствам ⟨так же⟩ резко отличался от стирола.

Следовательно, после того как было показано, что масло из стиракса наряду со стиролом содержит другое вещество, нужно было еще показать, какое из этих веществ обладает активностью. Для этого каждый раз часть стирола из ⟨общего количества⟩ 28 г подвергалась полимеризации и определялась оптическая активность перегоняющегося вещества:

I. Из 28 г ⟨с оптической активностью⟩ —5°,843 образовалось 16,6 г ⟨с оптической активностью⟩ —8°,36, тогда как простое вычисление требует ⟨активности⟩ —8°,342, если стирол неактивен:

$$16{,}6 : 28 = -5^\circ{,}843 : x; \quad x = -8^\circ{,}342.$$

Анализ ⟨состава полученного соединения⟩ дал следующие результаты: 87,236% C; 9,086% H; 3,678% O.

II. Из 16,4 г с активностью —8°,36 образовалось ⟨при перегонке⟩ 5,37 г метастирола, продукт ⟨имел активность⟩ —12°,67, тогда, согласно расчету, должно было быть —12°,58:

$$(16{,}4-5{,}37) : 16{,}6 = -8^\circ{,}36 : x; \quad x = -12^\circ{,}58.$$

---

[3*] Две брошюры: «Voorstel tot netbrliging etc.» и «La chimie dans l'espace (Bazendijn Kotterdain)». В скором времени будет опубликовано переработанное немецкое издание.

[4*] См. также статью Ле Беля в ⟨журн.⟩: Bull. Soc. chim. France, 1874, t. 22, p. 337.

Анализ ⟨состава новых веществ⟩ дал следующие результаты:

84,171% С; 9,122% Н; 6,707% О.

III. Наконец, после полного удаления стирола был получен продукт с вычисленной активностью —30°,26 состава 80,71% С, 10,41% Н и 3,88% О.

⟨Правда⟩, количество продукта было слишком мало (3,3 г), чтобы полностью определить свойства; я не получил даже постоянной точки ⟨его⟩ кипения (170—180°). Но отличие продукта от стирола было установлено, без сомнений, его отношением к брому, когда не наблюдается ни полимеризации, ни присоединения. Поскольку состав продукта не сильно отличается от $C_{10}H_{16}O$ или $C_{10}H_{18}O$, я хочу назвать новое вещество стирокамфеном. Во всяком случае, его содержание в стираксе не превышает $^1/_{20}$%, так что для подробного исследования необходимо 50 кг стиракса. Однако моей целью было только установить:

1) что масло из стиракса, как указывает Бертло, является активным;

2) активность обусловлена не имеющимся стиролом, а другим веществом, формула которого не сильно отличается от $C_{10}H_{16}O$;

3) доказанное Коппом единство веществ формулы $C_6H_8 \cdot CH = CH_2$ не опровергается исследованиями Бертло;

4) установленная выше зависимость между активностью в растворе и строением вещества не имеет никаких исключений среди активных веществ известного состава.

Наконец, я выражаю свою благодарность проф. Е. Мульдеру, любезно предоставившему мне возможность провести эти исследования.

---

## 5

## К ПОЗНАНИЮ СТИРАКСА[1]

Когда Бертло усомнился в моих более ранних данных о стироле (Ber. dtsch. Chem. Ges., 1876, Jg. 9, S. 2), я для повторного подтверждения полученных тогда результатов провел следующие опыты.

*Инактивность метастирола.* Этот продукт для очистки после растворения в сероуглероде был осажден спиртоэфиром. Полученные таким способом 8 г продукта, растворенные в 30 г сероуглерода, не показывали вращения на расстоянии 220 мм.

*Инактивность дибромстирола.* Также очищенное путем повторной кристаллизации из спиртоэфира это вещество ($6^1/_2$ г в 17 г эфира) не показало вращения на расстоянии 220 мм.

В то время как Бертло (C.r. Acad., t. 82, p. 441) при приготовлении стирола получил из разных образцов стиракса вещество, вращение которого менялось: —3°, —3°,1 и —3°,4, и приписал это образованию неактивного стирола при перегонке, я намеренно нагревал так называемый активный

циннамол в течение четырех часов между ⟨температурами⟩ 148 и 188° в спиртовом растворе: образовался метастирол, и отфильтрованная жидкость с помощью спирта была доведена до первоначального объема. Вращение ⟨раствора⟩ до ⟨проведения⟩ опыта (—1°,06) не изменялось абсолютно (—1°,08).

Из этих данных можно заключить следующее:

1) они полностью согласуются с моими прежними результатами. Если я использую найденные таким образом числа и, учитывая доказанную теперь неактивность метастирола, вычисляю вращение стирола после ⟨его⟩ повторной перегонки, то найду —8°,843 (*1*); —8°,881 (*2*); —8°,891 (*3*). Следовательно, и тогда я нашел, что нагревание не оказывает влияния на активность;

2) при нагревании спиртового раствора (см. выше) выпадал в осадок метастирол [2]; если бы это вещество образовывалось из активного стирола, то, во всяком случае, вращение уменьшилось бы;

3) данные г. Бертло свидетельствуют о наличии изменяющегося количества примеси;

4) разделение получаемых веществ крайне трудно осуществить разгонкой стирола [3] на обе его части. Сохранение же действительно чистого неактивного вещества [4] и теперь является простой операцией; указанные температуры не вызывают уничтожения ⟨его⟩ активности.

К этому подтверждению моих прежних наблюдений я могу добавить еще следующее.

Когда фон Миллер (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1876, Jg. 9, S. 274) в остатках стиракса нашел спирт $C_{10}H_{18}O$, я был близок к мысли, что, возможно, найденное мной в стироле вещество было идентичным с ним и выделяется в свободном виде путем частичного омыления его эфира коричной кислоты при перегонке с карбонатом натрия. В этом случае остаток стиракса мог содержать еще активный эфир. С этой целью был исследован сырой стиракс; действительно, я нашел его правовращающим $\alpha = 0°,70$. После опытов со спиртовым раствором едкого кали, я нашел у образовавшегося масла $\alpha = +4°,89$; здесь, следовательно, значительно увеличилось количество активного соединения. Как известно, до сих пор в полученных таким образом смесях найдены коричный спирт, бензиловый спирт, фенилпропиловый спирт и недавно еще соединение Миллера. Так как первые три, вероятно, будут неактивны, речь идет о том, чтобы продолжать дальнейшее сравнение с веществом Миллера.

# 6

# О СВЯЗИ МЕЖДУ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ И СТРОЕНИЕМ[1]

Следующей ниже статье, продолжающей сообщения о стироле [1*] и янтарной кислоте [2*], я хотел бы предпослать некоторое рассуждение. Дальнейшее рассмотрение теории, до сих пор непротиворечащей экспериментальным данным, возможно лишь после ее последующей опытной проверки. Если теперь кто-либо, пусть даже такой заслуженный ученый, как Кольбе, полагает, что химика не должна волновать теория, потому что он еще неизвестен, да к тому же работает в Ветеринарном институте, и если такой маститый ученый не считает достойным приветствовать сторонников нового воззрения (даже, возможно, ошибочного), как герои Гомера своих противников перед битвой, то я утверждаю: такого рода поведение к счастью не означает знамение времени [2], а должно рассматриваться лишь как вклад для познания отдельной личности.

Поскольку после доказанной неактивности стирола и триметилэтилстибиниодида [3*] правило, что все активные соединения, строение которых известно, содержат асимметрический атом углерода, получает признание, теперь речь идет о второй серии развитых в другом месте воззрений о положении атомов в пространстве: активность исчезает у тех производных активных тел, при образовании которых прекращается то, что я назвал асимметрией углеродных атомов.

Речь идет о пробеле, заполнение которого представляет интерес при проверке определенного представления о связи между активностью и строением; существование этого пробела было обусловлено отсутствием ранее такого воззрения. Не каждая реакция, в которой активные тела теряют асимметрию своих углеродных атомов, имеет одинаковую важность для проверки изложенного выше правила. Возможны следующие резко отличающиеся друг от друга случаи:

1. Реакции, протекающие при высокой температуре.
2. Реакции, идущие самопроизвольно при обычной температуре.
3. Реакции, вызываемые организмами [3].

Это разделение находит свое основание в том, что все активные тела постоянно теряют свою активность при повышении температуры: таким образом, неактивность образовавшихся в данных условиях производных не обязательно должна быть обусловлена исчезновением асимметрии; процессы, вызываемые микробами и организмами [4], как будет показано ниже, имеют прямо-таки противоположный характер.

---

[1*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1876, Jg. 9, S. 1339.
[2*] Ibid., S. 215.
[3*] *Le Bel J.*— Bull. Soc. chim. Belg., t. 27, p. 444.

Группы, расположенные вокруг асимметрического атома углерода, могут быть размещены в двух совершенно аналогичных положениях равновесия. Таким образом, большее колебание атомов (обусловливаемое теплотой) в общем способствует разложению. У активных тел оно приводит к взаимному превращению упомянутых выше положений равновесия; относящаяся к этому реакция достигает границы, так как процесс в обоих направлениях протекает с той самой скоростью (следствие подобия обоих положений равновесия), когда ровно половина молекул содержится в одном положении, а другая — во втором, и, таким образом, получается неактивная смесь, состоящая из равных частей двух противоположно активных тел. Следующие ниже формулы дают определенное выражение этого процесса.

Вначале имеется некоторое число ⟨допустим⟩ ($N$), правовращающих активных молекул, если, согласно приведенной выше причине, $Y$ приблизительно превращено в левоактивный изомер, то образование и превращение этих левовращающих активных молекул можно выразить соответственно ⟨уравнениями⟩

$$dy_1/dt = C\,(1 - Y) \quad \text{и} \quad dy_2/dt = CY.$$

В результате этого суммарная реакция достигает предела для случая

$$dY/dt = dy_1/dt - dy_2/dt = 0, \quad \text{итак,} \quad Y = {}^1/_2.$$

Реакция, которая протекает при высокой температуре, не имеет, следовательно, никакого значения для моей цели. Наоборот, процессам, вызываемым организмами, я придаю чрезвычайно большое значение, так как при этом, по-видимому, снова обнаруживается утраченная активность ⟨соединения⟩. Например, Пастер получает левовращающую винную кислоту из виноградной кислоты с помощью брожения, вызываемого грибками [4*].

Сообщение о полученных экспериментально результатах я предваряю данными, которые обнаружил в литературе:

1) малеиновая и фумаровая кислоты, полученные из левовращающей яблочной кислоты, неактивны [5*];

2) имид фумаровой кислоты, полученный из аммониевой соли левовращающей яблочной кислоты, неактивен [6*];

3) амиловый углеводород [5], амилен и метиламил, полученные из активного амилового спирта, неактивны [7*];

4) янтарная кислота, полученная из правовращающих винной и яблочной кислот, неактивна [8*];

5) к этому же ряду наблюдений примыкает и замеченная неактивность этилового спирта, который получают из активной глюкозы.

К этому можно добавить следующее:

[4*] C. r. Acad. Sci., 1858, t. 46, p. 616; 1860, t. 51, p. 298.
[5*] *Pasteur L.*— Ann. chim. et phys. Sér. 3, 1851, t. 31, p. 67.
[6*] *Pasteur L.*— Ibid., Sér. 3, 1852, t. 34, p. 52.
[7*] *Le Bel J.*— Bull. Soc. chim. France. Sér. 2, 1874, t. 22, p. 342; 1876, t. 25, p. 245.
[8*] *Bremer G.*, *Van't Hoff J. H.*— Bull. Soc. chim. France. Sér. 2, 1876, t. 26, p. 362.

6) щавелевая кислота, полученная окислением обычного сахара или правовращающей винной кислоты с помощью азотной кислоты в растворе из 3 $^1/_2$ г на 23 $^1/_2$ г воды, при длине кюветы 220 мм в аппарате Вильда не обнаружила заметного вращения ⟨плоскости поляризации света⟩;

7) фурфурол, полученный из углеводов с помощью серной кислоты при длине кюветы 100 мм, не обнаружил вращения ⟨этого же⟩;

8) янтарная кислота, полученная по методу Пириа брожением из аспарагина в растворе 2 $^1/_2$ г на 24 г воды при длине кюветы 220 мм, не обнаружила вращения;

9) хлормалеиновая кислота, полученная по методу Перкина и Дуппы из правовращающей винной кислоты обработкой ее перхлорфосфором с последующим разложением (полученного) хлорида в растворе из 3$^1/_4$ г на 24 г воды при длине кюветы 220 мм, не обнаружила вращения.

В заключение я хотел бы заметить, что теперь зависимость между активностью и строением для винных кислот экспериментально проверена в самых различных направлениях. Коротко я суммирую полученные наблюдения следующим образом.

Две активные винные кислоты сохраняют свою активность в обоих производных рядах солей, сложных эфиров и эфирных кислот, в амиде и амидокислотах (⟨как заметили⟩ Био, Пастер). Правовращающая винная кислота не теряет активности при превращении в яблочную кислоту (⟨как обнаружил⟩ Бремер), но теряет ее при превращении в янтарную кислоту (⟨как показали⟩ Бремер, Вант-Гофф), в хлормалеиновую и щавелевую кислоты (как установил Вант-Гофф).

Аспарагин сохраняет активность в своих солях, а также и в полученных из него аспарагиновой и яблочной кислотах, но теряет активность при превращении в малеиновую и фумаровую кислоты (⟨как показал⟩ Пастер), а также в янтарную кислоту (⟨как обнаружил⟩ Вант-Гофф).

---

## 7

# К ПОЗНАНИЮ ЯБЛОЧНЫХ КИСЛОТ

## (первое сообщение)[1]

Работа господина Аншюца [1*] о неактивных яблочных кислотах, получающихся разными способами, побуждает меня сообщить о результатах, обнаруженных мной при подобном исследовании [2*].

Господин Аншюц показал идентичность неактивной яблочной кислоты Пастера, полученной из неактивной аспарагиновой кислоты [3*], с яблочной кислотой, которую Кекуле выделил при работе с монобромянтарной

[1*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1885, Jg. 18, S. 1949.
[2*] Maanblad. natuurwetenschappen, 1885, Bd. 15, blz. 1.
[3*] Ann. Chem. und Pharm., 1851, Bd. 80, S. 146; 1852, Bd. 82, S. 324.

кислотой [4*] и яблочной кислотой — продуктом реакции фумаровой кислоты и воды по Юнгфлейшу [5*]. Мной показано, что первая из этих кислот также идентична неактивной яблочной кислоте (которая получается при смешении одинаковых количеств право- и левовращающей кислот), а значит, расщепляемой кислоте Бремера [6*] и неактивной яблочной кислоте, полученной Лойдлом [7*] из фумаровой кислоты и натрона [2].

Использованная для исследования правовращающая яблочная кислота, любезно предоставленная Бремером, была смешана в виде кислой аммонийной соли с той же самой солью обычной яблочной кислоты в равных частях и перекристаллизована из воды. При этом действительно были получены две формы, которые Пастер наблюдал у кислой аммонийной соли полученной им неактивной кислоты, а именно:

1. Безводные кристаллы, отвечающие формуле $C_4H_5O_5(NH_4)$. При экспериментальном анализе для насыщения 0,188 г этих кристаллов требовалось 4,2 мл 0,3-н⟨ормального⟩ раствора барита, в то время как по расчету требовалось 4,15 мл.

2. Кристаллы, содержащие воду, отвечающие формуле $C_4H_5O_5(NH_4) + H_2O$. При анализе 0,265 г этих кристаллов требовали для насыщения 4,2 мл 0,3-н⟨ормального⟩ раствора барита, в то время как по расчету требовалось 5,23 мл.

Как следует из приводимого ниже сравнения кристаллографических наблюдений, таким же образом полученные соли идентичны аналогичным солям Пастера.

Использованная для исследования кислота Лойдла, полученная точно по его описанию, образовывала кислую аммонийную соль до сих пор лишь в виде водных кристаллов, содержащих воду, соответствуя формуле $C_4O_5H_5(NH_4) + H_2O$. При анализе 0,284 г кристаллов требовали для насыщения 5,7 мл 0,3-н⟨ормального⟩ раствора барита, в то время как по расчету требовалось 5,6 мл.

Эти кристаллы и в кристаллографическом отношении оказались идентичными таким же кристаллам соли Пастера, что доказывается при следующем ниже сравнении.

## ИЗМЕРЕНИЕ СОДЕРЖАЩЕГО ВОДУ БИМАЛАТА АММОНИЯ



## $C_4H_5O_5(NH_4) + H_2O$

Кристаллическая система солей, содержащих воду, состоящая из кислот Бремера и Лойдла является моносимметричной, так же как и кристаллы соли Пастера. Преобладающе встречалась призма (110) и диэдр (011), призма была часто полосчатой.

Были измерены следующие углы и результат сопоставлен с полученным Пастером ⟨(табл. 1)⟩.

[4*] Ibid., 1861, Bd. 117, S. 124.
[5*] Bull. Soc. chim. France. Sér. 3, 1878, t. 30, p. 147.
[6*] Ber. Dtsch. chem. Ges., 1880, Jg. 13, S. 357.
[7*] Ann. Chem. und Pharm., 1878, Bd. 192, S. 80.

⟨Таблица 1⟩

| Кристаллографическое отношение | ⟨Углы в солях⟩ | | |
|---|---|---|---|
| | по данным Бремера | по данным Лойдла | по данным Пастера |
| (110) : (110) | 54°47′ | 55°45′ | 55°21′ |
| (011) : (011) | 53° | 52°36′ | 52°40′ |
| (011) : (110) | 60°7′ | 60°18′ | 60°38′ |

## ИЗМЕРЕНИЕ БЕЗВОДНОГО БИМАЛАТА АММОНИЯ $C_4O_5H_5(NH_4)$

Кристаллическая система безводной соли из кислоты, полученной Бремером, является ромбической, что обнаружено также при опытах Пастера. Образование таких кристаллов аналогично образованию активного бималата. Они имели, следовательно, также пластинчатую форму по пинакойду (100) и ограничены призмой (110) и диэдром (101).

Были измерены следующие углы и результаты сравнивались с результатом Пастера для активной соли, так как, согласно его наблюдениям, активная и неактивная соли имеют почти одинаковые углы ⟨(табл. 2)⟩.

⟨Таблица 2⟩

| ⟨Кристаллографическое отношение⟩ | ⟨Углы в солях⟩ | |
|---|---|---|
| | по Бремеру | по Пастеру |
| (110) : (110) | 71°13′ | 71°36′ |
| (100) : (110) | 56° | 54°12′ |
| (101) : (101) | 43°5′ | 42°25′ |

Итак, теперь можно считать доказанной идентичность следующих яблочных кислот:

1) яблочной кислоты, состоящей из равных частей лево- и правовращающей кислоты;

2) расщепляющейся кислоты Бремера, полученной из виноградной кислоты;

3) кислоты Пастера из неактивной аспарагиновой кислоты;

4) синтетической кислоты Кекуле из монобромянтарной кислоты;

5) кислоты Юнгфлейша из фумаровой кислоты и воды;

6) кислоты Лойдла из фумаровой кислоты и оксида натрия.

Как известно, в полном согласии с этим недавно кислота Лойдла расщеплена на право- и левовращающие яблочные кислоты (Бремером [8*]).

[8*] Rec. trav. chim., 1885, t. 4, p. 180.

В то время как Аншюц, по его сообщению, взялся за исследование яблочной кислоты из неактивной виннокаменной кислоты, я хотел бы оговорить, что собираюсь получить яблочную кислоту по методу Лойдла из малеиновой кислоты и включить ее в круг моего исследования.

---

# 8

# К ПОЗНАНИЮ ЯБЛОЧНЫХ КИСЛОТ
## (второе сообщение)

### НЕАКТИВНАЯ ЯБЛОЧНАЯ КИСЛОТА ИЗ МОНОБРОМЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Вслед за моим первым сообщением о яблочных кислотах [1*] я мог бы здесь добавить, что полученная из монобромянтарной кислоты неактивная яблочная кислота, исследованная недавно господином Аншюцем, также была изучена и мной и была найдена идентичной неактивной кислоте Пастера, ⟨полученной⟩ из аспарагиновой кислоты.

Это наблюдение я здесь сообщаю, так как исследованная мной монобромянтарная кислота была получена из фумаровой кислоты и бромистого водорода по способу Фиттига [2*], и, быть может, господин Аншюц свою неактивную кислоту получает из янтарной кислоты и брома; в этом случае идентичность неактивных яблочных кислот, полученных господином Аншюцем и мной, является новым доказательством идентичности монобромянтарных кислот, полученных разными способами.

При анализе эти 0,184 г кристаллов кислой аммонийной соли неактивной яблочной кислоты требовали для насыщения 3,61 мл 0,2975-нормального раствора барита, тогда как ⟨теоретически⟩ требуется 3,66 мл.

Сопоставление углов со значениями для пастеровской соли дает следующее совпадение ⟨(табл. 1)⟩.

⟨Таблица 1⟩

| ⟨Кристаллографическое отношение⟩ | ⟨Углы в солях⟩ | |
|---|---|---|
| | по данным Пастера | по данным Кекуле |
| $(110):(1\bar{1}0)$ | 55°21′ | 56°7′ |
| $(011):(0\bar{1}1)$ | 52°40′ | 52°57′ |
| $(011):(110)$ | 60°38′ | 61°13′ |
| $(011):(1\bar{1}0)$ | 85°22′ | 85°13′ |

---

1* Ber. Dtsch. chem. Ges., 1885, Jg. 18, S. 2170—2172.
2* Ann. Chem. und Pharm., 1877, Bd. 188, S. 88.

# НЕАКТИВНАЯ ЯБЛОЧНАЯ КИСЛОТА ИЗ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Мне теперь также удалось получить неактивную яблочную кислоту из малеиновой кислоты, натрона и воды совершенно тем же способом, как и Лойдл получил свою неактивную кислоту из фумаровой кислоты, натрона и воды.

Кислая аммонийная соль этой неактивной кислоты кристаллизуется совершенно так же, как и предыдущая соль, а именно моносимметрически.

При анализе 0,207 г этой соли требовалось для насыщения 22,24 мл 0,055-н⟨ормального⟩ раствора барита, тогда как ⟨теоретически⟩ требуется 22,27 мл.

Были измерены следующие углы этих кристаллов и снова сравнивались с полученными Пастером ⟨(табл. 2)⟩.

⟨Таблица 2⟩

| ⟨Кристаллографическое отношение⟩ | ⟨Углы в солях⟩ | |
|---|---|---|
| | по данным Пастера | по данным Вант-Гоффа |
| $(110):(1\bar{1}0)$ | 55°21′ | 57°14′ |
| $(011):(0\bar{1}1)$ | 52°40′ | 53°20′ |
| $(011):(110)$ | 60°38′ | 61°33′ |
| $(011):(1\bar{1}0)$ | 85°22′ | 86°50′ |

⟨Таблица 3⟩

| ⟨Кристаллографическое отношение⟩ | ⟨Углы в солях⟩ | | |
|---|---|---|---|
| | по данным Пастера | по данным Кекуле | по данным Вант-Гоффа |
| $(011):(1\bar{1}0)$ | 94°38′ | 94°47′ | 93°10′ |

⟨Таблица 4⟩

| ⟨Кристаллографическое отношение⟩ | ⟨Углы в солях⟩ | | |
|---|---|---|---|
| | по данным Пастера | по данным Кекуле | по данным Вант-Гоффа |
| $(110):(1\bar{1}0)$ | 124°39′ | 123°55′ | 122°46′ |
| $(011):(0\bar{1}1)$ | 127°20′ | 127°3′ | 126°40′ |
| $(011):(110)$ | 119°22′ | 118°47′ | 118°27′ |
| $(011):(1\bar{1}0)$ | 85°22′ | 85°13′ | 86°50′ |

Оба измерения углов, следовательно, удовлетворительно совпадают.

Хотя и здесь, как Аншюц, для лучшего обозрения даю значение дополнительных углов, мне кажется, что в этом случае угол (011) : (1$\bar{1}$0) также должен быть дополнительным для приведенных здесь чисел ⟨(табл. 3)⟩.

Для самих углов я нашел именно следующие числа ⟨(табл. 4)⟩.

---

# 9

# ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ ОСНОВАНИЯ СТЕРЕОХИМИИ[1]

Существуют ли атомы? Вот вопрос, о котором можно рассуждать бесконечно. Нас химиков, которые желают оставаться в рамках положительной науки, столь далекие проблемы пугают: в нашей области они представляются окруженными тайнами, совсем близкими. Однако атом, лишенный тех особенностей, которые охотно может приписать ему философия, предстает перед нами совсем, так сказать, в особом свете, как химическая необходимость, как идеальный фундамент для обоснования явлений, происходящих в наших реакциях. При подобном подходе атом является драгоценным инструментом, который важен сам по себе и входит в повседневное употребление. У нас уже вошло в привычку принимать его именно таким, и каждый элемент кажется нам существующим в виде мельчайших, одинаковых и неразлагаемых частиц, противящихся любому изменению. Мы даже определяем их относительные веса: 1 для водорода, 16 для кислорода, 12 для углерода и т. д. Отсюда у нас есть право обозначать атомы различных тел буквами H, O, C и т. д. и пользоваться этими символами для выражения формулой состава сложных веществ, например $C_2H_6O$ для винного спирта.

А молекула? Что мы должны о ней думать? Физика дает, кажется, нам в этом отношении указание, аналогичное тому, которое мы получили от химии в отношении атома. Если понятие о молекуле не необходимо для рассуждений и расчета, то оно, по крайней мере, значительно упрощает все наши представления о материи и остается необходимым для физика. Последний сегодня для проведения исследований чувствует себя обязанным принять, что существует фактический предел деления материи: он также приходит к определению относительных весов этих молекул, которые нельзя разделить без их разложения. Здесь налицо поразительное сходство с тем, что делается в химии: химическая формула точно выражает так называемый молекулярный вес через суммы атомных количеств, например 46 для винного спирта. Иногда молекулярный вес, определяемый физикой, в два или три раза превышает молекулярный вес, к которому пришла химия, когда она ограничивается сложением веса атомов, образующих сложное вещество. Это означает, что число атомов в молекуле вдвое или втрое больше, чем это показывает простой химический

анализ. В результате появляется возможность написания молекулярной формулы сложных тел.

Новый и третий важный этап в эволюции этой проблемы начался тогда, когда было замечено, что методы определения, предлагаемые, как мы только что видели, Физикой и Химией, недостаточны. Было установлено, что одна и та же молекулярная формула может соответствовать нескольким различным соединениям, называемым изомерами: так суммарной формулой $C_2H_6O$ одновременно изображаются винный спирт и диметиловый эфир. Потому ученые были вынуждены снова заняться этой проблемой, чтобы правильно охарактеризовать молекулу как определенную группировку атомов, так как молекулярная формула указывала только их число. Так пришли к формулам строения, которые выражали с помощью новых символов различия в группировках атомов. Винный спирт и диметиловый эфир изображаются соответственно следующими формулами ⟨(рис. 1 и 2)⟩.

Эти формулы наглядно показывают, что принципиальное отличие в характере двух веществ, которым они соответствуют, заключается в различном положении атомов углерода: связанные друг с другом в молекуле спирта, эти атомы разделены атомом кислорода в молекуле диметилового эфира. Черточки, соединяющие атомы, имеют своей целью показать если не их взаимное расположение в молекуле, то по крайней мере их взаимные отношения в реакциях, их положение в цепочке, более или менее установленное. Вот наш новый, улучшенный инструмент, по крайней мере для органической химии совершенно необходимый.

Что же такое стереохимия? Я полагаю, что эта четвертая стадия того же самого развития ⟨химии⟩, не менее необходимая. Было признано, что структурная формула сама по себе еще недостаточна; это замечание было сделано прежде всего по поводу винных кислот, а затем в отношении молочных кислот; после углубленного изучения последних Вислиценус показал, что одна и та же структурная формула соответствует в этой группе двум различным соединениям. Как раз в это время Ле Бель и я пытались создать то, что стало стереохимией; мы старались добавить к средствам, используемым химиком, новый реальный элемент, которого ему не хватало: третье измерение пространства. Покажет ли нам новая стереохимическая формула, как в своеобразном микроскопе, внутреннее строение материи? Этот вопрос можно задать, заметив, что еще не хватает одного существенного элемента — движения. Нужно ли видеть в этом положении вещей соответствующее абсолютному нулю состояние, от которого, впрочем, мы находимся не так далеко? Может быть? Но с этой стороны нам ничто не грозит; мрачная действительность всегда разоблачает себя достаточно рано, и я отнюдь не пытаюсь ее постичь до конца; все, к чему я стремлюсь, будучи химиком, а не философом, это улучшить орудия нашей работы. В связи с этим я считаю, что стереохимия представляет собой значительный прогресс, и это я попытаюсь показать, рассмотрев несколько очень простых случаев — насыщенные соединения углерода и их непосредственные производные.

## I. АСИММЕТРИЧЕСКИЙ АТОМ УГЛЕРОДА

Не будем касаться истории: последние американские исследования [1*] относят появление стереохимии к Сведенборгу! Мы возьмем за исходную точку ту группировку, которую выражает формула строения [2*], детализированная таким образом, чтобы ответить на этот вопрос: какое относительное положение (атомов) следует принять, чтобы объяснить и предвидеть дополнительную изомерию? Необходимо сначала рассмотреть случай, когда атом углерода соединен с четырьмя группами. Именно для такого

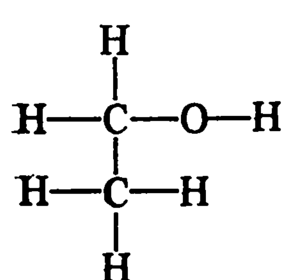


Рис. 1

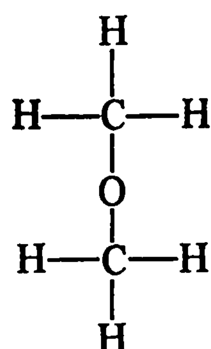


Рис. 2

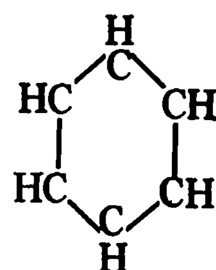


Рис. 3

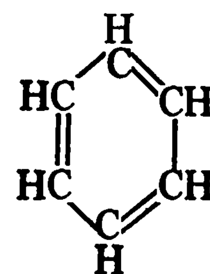


Рис. 4

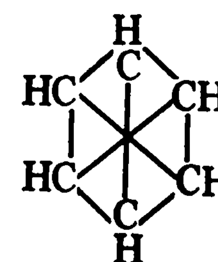


Рис. 5

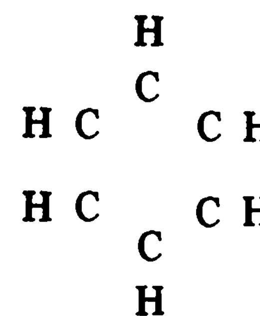


Рис. 6

случая Ле Бель и я сформулировали эмпирический закон о том, что существует особый вид изомерии, не предусмотренный плоскостными формулами, если четыре группы различны, как это имеется у винных и молочных кислот.

Если каждой из этих четырех групп приписать определенное положение, то, для того чтобы удовлетворить нашему закону, необходимо расположить эти группы в вершинах тетрадра, в центре которого находится углерод ⟨(рис. 7, 8)⟩.

Являясь ⟨зеркальным⟩ отражением друг друга, две формы, представленные на рис. 7 и 8, наглядно показывают реальное различие, которое может исчезнуть при равенстве ⟨одинаковости⟩ двух групп, например $R_3$ и $R_4$.

Главным является то, что правильные или нет два тетраэдра, возможные в случае четырех различных групп, могут стать идентичными при одинаковости двух групп.

---

[1*] A guide to stereochemistry. N. Y.: Wilson, 1893.

[2*] В стереохимических исследованиях нет необходимости опираться на четырехвалентность атома углерода; основой служат данные, выражаемые формулой строения. Практическая сторона этого различия проявляется, например, в случае бензола, в котором, согласно теории валентности, следующие формулы (рис. 3—5) отвечают различным определенным телам.

В стереохимии эти группировки могут выражаться идентично (рис. 6) путем расположения атомов углерода и водорода в углах двух правильных шестиугольников.

Вероятно, не следует придавать большое значение правильности тетраэдра; поскольку взаимное действие четырех разных групп будет очень изменчивым, весьма вероятно, что тетраэдр не может быть геометрически правильным (см. мою работу: Стереохимия. Пер. В. Мейергоффера. Париж: ⟨Изд-во⟩ Г. Гарре, 1891).

Добавим, что эти признаки не только позволяют предвидеть число изомеров, равное их действительному числу (два), но и, кроме того, ясно указывают на особую природу различий между ними. Эта изомерия, однако, с самого начала не принималась во внимание и рассматривалась как физическая изомерия. Справедливо то, что хорошо согласовывалось с идентичностью всех изменений молекулы: отмечалась идентичность свойств обоих тел — одинаковая внутренняя устойчивость, одна и та же химическая природа, одинаковые молекулярные взаимодействия,

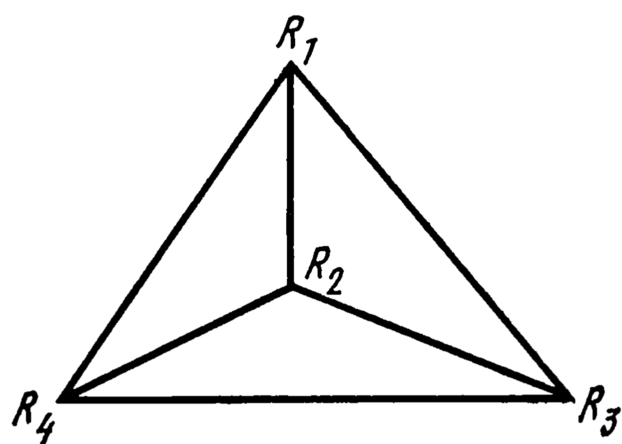


Рис. 7

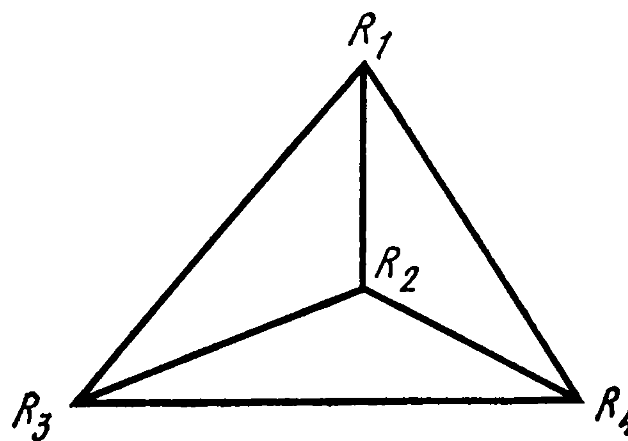


Рис. 8

равные растворимость, удельный вес, температуры плавления. Правда, растворы обоих веществ показывают при отклонении ⟨плоскости⟩ поляризованного света одинаковые величины, но противоположного знака. Этого требует теория и подтверждает опыт у асимметричных тел, изображение которых не совпадает при наложении. С другой стороны, кристаллич ские формы, я имею в виду внешние формы, действительные и осязаемые для изомеров, показанных на рис. 7 и 8, соответствуют ненакладывающимся асимметрическим изображениям. Такое явление должно было навести на размышления: это сделал Пастер [3*]. После тщательного изучения нескольких случаев подобного типа знаменитый учёный пришел к выводу, что в молекулах обоих активных изомеров содержится асимметрическая группа с накладывающимся изображением: он даже задал себе вопрос, не имеют ли атомы тетраэдрическую группировку. Ответ был утвердительным, и атом углерода, связанный с четырьмя различными группами, был назван асимметрическим углеродом.

Вначале доказательства были малочисленны; первоначальный список состоял из двух десятков производных; позднее он расширился примерно до двухсот производных и продолжает увеличиваться. Мне кажется нецелесообразным перечислять здесь все эти соединения, потому что независимо от всех теоретических соображений сегодня все согласны допустить существование асимметрического ⟨атома⟩ углерода в каждом соединении, активном в растворе,— такого рода соединения представляют вид изомерии, который нас интересует, и обладают взаимно компенсирующими вращающими способностями.

Рассмотрим это подробнее: особенно интересно проследить оптические свойства у производных и посмотреть, как долго сохраняется активность.

[3*] *Pasteur L.* Leçons faites devant la Societé chimique de Paris. P., 1860, p. 25.

Защитники «активного радикала» и «активного типа» не могут указать четкой границы, которую можно фиксировать; стереохимики, наоборот, имеют в своем распоряжении прекрасный инструмент, полезность которого можно видеть на примере самого простого случая — активного амилового спирта: $CH(CH_3)(CH_2OH)(C_2H_5)$. Когда исчезнет различие между группами, пропадет и оптическая активность. Следовательно, гидрид амила $CH(CH_3)(CH_3)(C_2H_5)^2$ и метиламил $CH(CH_3)C_2H_5(C_2H_5)$ будут неактивны, что подтверждается экспериментально.

Наоборот, у других производных активность будет сохраняться, что также подтверждается экспериментально. Более того, стереохимический принцип достаточен, чтобы указать, так сказать, с первого взгляда на новый активный тип соединений в ряду каких-либо производных, существование которого без него невозможно было подозревать. Это то, что теперь уже известно, особенно для цистина $C(NH_2)(SH)(CH_3)CO_2H$, лейцина $CH(NH_2)(C_4H_9)(CO_2H)$ и тирозина $CH(NH_2)CH_2C_6H_4OH(CO_2H)$.

Наконец, завершают доказательство непрерывные успехи опытов по расщеплению. Не следует забывать, что такого рода факты внесли порядок и свет туда, где были только хаос и мрак. На заре развития теории, когда она начинала вырисовываться, было известно множество соединений с асимметрическим углеродом, в которых не проявлялась особая изомерия, рассмотрением которой мы собираемся заняться.

Потребовалась бы некоторая смелость, чтобы отважиться назвать такие случаи «обманщиками» и утверждать, что соединения $CR_1R_2R_3R_4$, образованные обычно из соединений $CR_1R_2(R_3)^2$, представляют собой лишь неактивные смеси. Неактивность наблюдается потому, что два изомерных производных с противоположной активностью, будучи одинаково стабильными, образуются в равных количествах, и имеется смесь, потому что идентичность большинства их свойств не позволяет им химически реагировать друг с другом.

Итак, с тех пор как созданные Пастером методы разделения для винных кислот стали применяться для соединений, которые с точки зрения стереохимии способны к расщеплению, результаты не перестают подтверждать теоретические предвидения. Мы приводим только двадцать пять примеров:

1. Пропиленгликоль $CH(OH)(CH_3)CH_2OH$.
2. Амиловый спирт вторичный $CH(OH)(CH_3)(C_3H_7)$.
3. Амиловый спирт первичный $CH(CH_2)(OH)(CH_3)(C_2H_5)$.
4. Яблочная кислота $CH(OH)(CO_2H)(C_2H_3O_2)$.
5. $\alpha$-Метилпиперидин $CH(NC_4H_9)(CH_3)$.
6. $\alpha$-Этилпиперидин $CH(C_2H_5)(NC_4H_9)$.
7. $\alpha$-Пропилпиперидин (кониин) $C_3H_7CH(NC_4H_9)$.
8. Фенилгликолевая кислота $CH(OH)(CO_2H)(C_6H_5)$.
9. Глицериновая кислота $CH(OH)(CO_2H)(CH_2OH)$.
10. Молочная кислота $CH(OH)(CO_2)(CH_3)$.
11. Лейцин $CH(NH_2)(CO_2H)(C_4H_9)$.
12. Глутаминовая кислота $CH(NH_2)(CO_2H)(C_3O_2H_5)$.
13. Аспарагиновая кислота $CH(NH_2)(CO_2H)(C_2H_3O_2)$.

14. Аспарагин $CH(NH_2)(CO_2H)(C_2H_4NO)$.
15. Гидро-$\alpha$-нафтилендиамин $CH(NH_2)(C_9H_{11})N$.
16. Фенилбромомолочная кислота $CH(OH)(C_6H_5)(C_2H_2BrO_2)$.
17. Дибромкоричная кислота $CBrH(CO_2H)(C_7H_6Br)$.
18. Метоксиянтарная кислота $CH(OCH_3)(CO_2H)(C_2H_3O_2)$.
19. Этоксиянтарная кислота $CH(OC_2H_5)(CO_2H)(C_2H_3O_2)$.
20. Дихлоркоричная кислота $CHCl(CO_2H)(C_7H_6Cl)$.
21. Бутиловый спирт вторичный $CHOH(C_2H_5)(CH_3)$.
22. Гексиловый спирт вторичный ⟨I⟩ $CHOH(C_2H_5)(C_3H_7)$.
23. Гексиловый спирт вторичный ⟨II⟩ $CHOH(CH_3)(C_4H_9)$.
24. Пропилфенилгликолевая кислота $CH(C_3H_7C_6H_4)(OH)(CO_2H)$.
25. Манноновая кислота $CH(OH)(CO_2H)(C_4H_9O_4)$.

Наоборот, попытка приложения тех же методов расщепления к соединениям, не содержащим асимметрического углерода, насколько мне известно, повторялась семь раз и результат всегда был отрицательным. Это свидетельство весьма знаменательно. Тем не менее против него были выдвинуты некоторые возражения. Например, Кольсон указывает, что лимонная кислота $COH(CO_2H)(CH_2CO_2H)(CH_2CO_2H)$ должна давать расщепляемые производные $C(CO_2H)(OH)(CH_2CO_2H)(CH_2CO_2X)$.

Я вполне согласен с ним. Только в случае солей не следует ожидать, что в их водных растворах будут наблюдаться подобные различия. Эти соли ведут себя в растворе так же, как смесь нитрата калия и хлорида натрия, взятых в эквивалентных количествах. Чтобы обнаружить расщепление, следовало бы выбрать более устойчивые соединения, например эфиры.

## II. СОЕДИНЕНИЯ С НЕСКОЛЬКИМИ АСИММЕТРИЧЕСКИМИ АТОМАМИ УГЛЕРОДА

Если присутствие одного асимметрического атома углерода удваивает число изомеров, предусматриваемых плоскостными структурными формулами, то наличие в молекуле двух асимметрических атомов углерода должно увеличивать число изомеров в четыре раза. В общем, $n$ таких атомов углерода должны давать $2^n$ изомеров. Подтверждается ли такая прогрессия экспериментально и находится ли природа полученных в этом случае изомеров в полном согласии с стереохимическими предсказаниями? Именно это следует теперь рассмотреть.

Чтобы выяснить вращательную способность изомеров, рассмотрим соединение, содержащее два асимметрических атома углерода. Если мы обозначим через $A$ и $B$ отклонение плоскости поляризации света, вызываемое каждым из этих двух атомов углерода, то, исходя из теоретических положений, возможны следующие случаи:

1-й: $+A$, $+B$; 2-й: $+A$, $-B$; 3-й: $-A$, $+B$; 4-й: $-A$, $-B$.

Как видно, здесь имеются две пары одинаковой активности, но с противоположным знаком. Однако, чтобы более конкретно рассмотреть ука-

занные группировки, по-видимому, будет лучше всего прибегнуть к простым символам и их проекциям. Поэтому вернемся к тетраэдру и воспользуемся им для рассмотрения соединения общей формулы $C(R_1,R_2, R_3)\cdot$ $\cdot C\,(R_4R_5R_6)$, имеющего два асимметрических атома углерода. Относительное расположение в пространстве представляется в этом случае двумя тетраэдрами, причем атомы асимметрического углерода располагаются одновременно в центре одного и на вершине другого тетраэдра, как это показано на рис. 9. На первый взгляд кажется, что любое относительное различное положение, получаемое из этой фигуры при вращении одного из тетраэдров вокруг оси $CC$, будет одинаково допустимым. Чтобы избежать при таком допущении бесконечной изомерии, которая тотчас же представляется уму, нет необходимости вводить дополнительную гипотезу: затруднение немедленно исчезает, если мы будем учитывать влияние, которое оказывают друг на друга группы $R_1R_2R_3$ и $R_4R_5R_6$, связанные с каждым из соединенных между собой атомов углерода. В самом деле, если это влияние зависит от расстояния между рассматриваемыми группами и их природы, то среди ⟨разнообразных⟩ возможных положений будет ⟨лишь⟩ одно, которое соответствует стабильному состоянию ⟨вещества⟩. Чтобы конкретизировать это положение, рассмотрим как таковое стабиль-

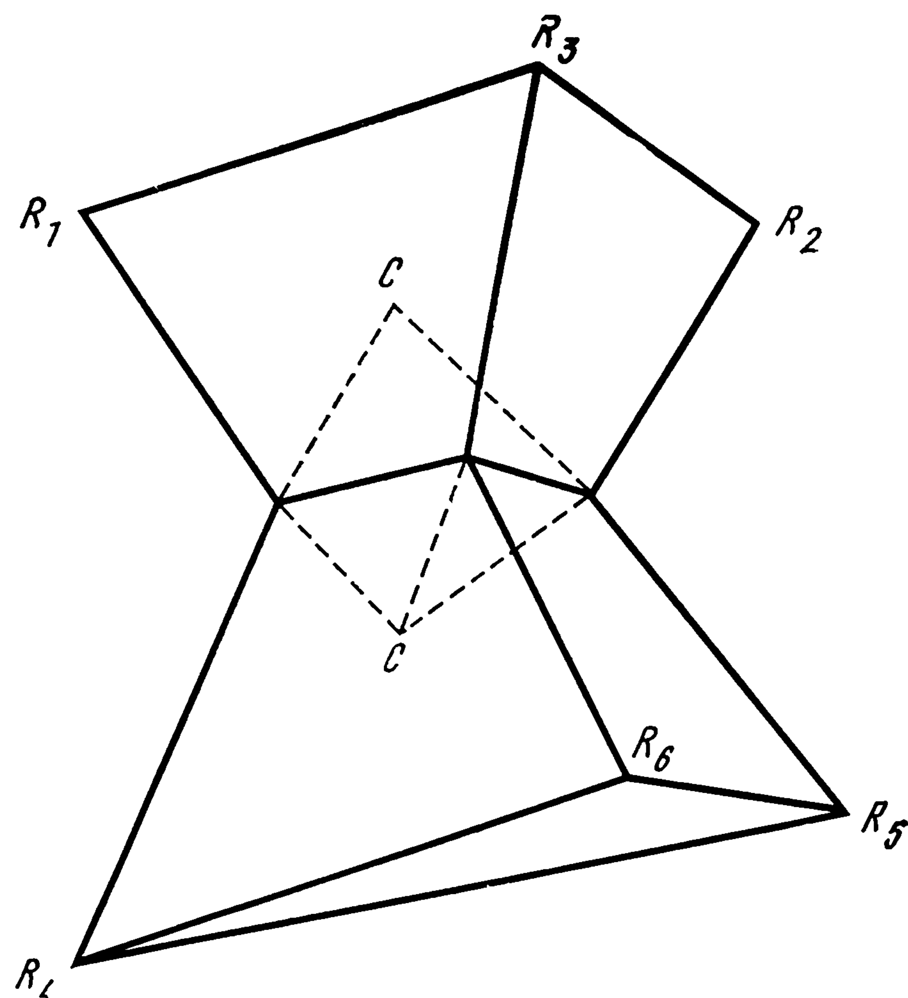



Рис. 9

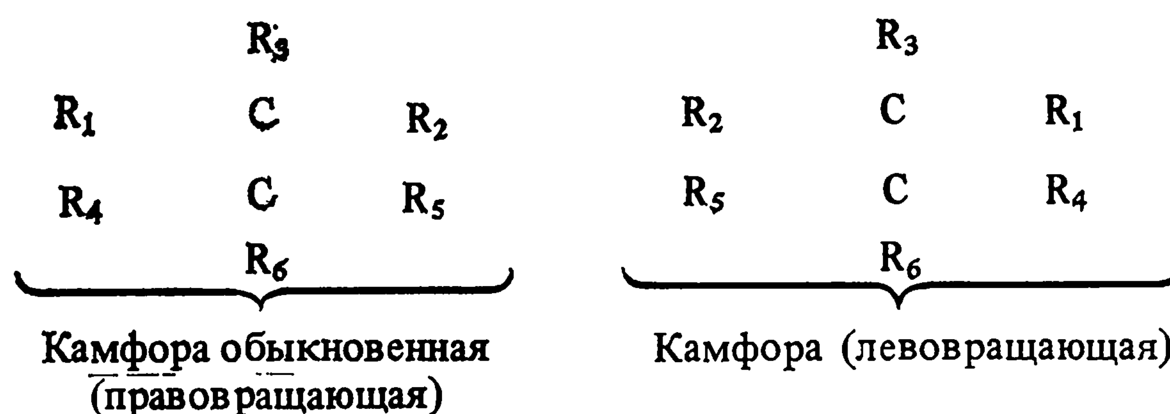



Рис. 10 Рис. 11

ное состояние, изображенное на рис. 10, где группы $R_1$ и $R_4$, $R_3$ и $R_6$, $R_2$ и $R_5$ располагаются друг против друга.

Наконец, для того чтобы получить удобное изображение на плоскости, используем проекцию, представленную на рис. 11. Группы, находящиеся друг над другом в такой записи, в действительности располагаются друг против друга.

Чтобы избежать неточностей, условились считать, что в действительности такое положение групп можно представить, если сложить лист бу-

маги под прямым углом через $R_1R_2$ и $R_4R_5$ и к тому же поднять группы $R_3$ и $R_6$ над плоскостью. В таком случае различные группы занимали бы тогда вершины призмы.

⟨При этом должны образоваться изомеры.⟩ Предполагаемые четыре изомера показаны также схематически (рис. 12—15). Различие, ⟨ранее⟩ выражаемое примитивным обозначением $+A$ и $-A$; $+B$ и $-B$, теперь представлено как неодинаковость в порядке ⟨расположения⟩ групп $R_1R_2R_3$, с одной стороны, и $R_4R_5R_6$ — с другой.

Итак, чтобы перейти к опыту, учтем, что предвидимые свойства хорошо выражаются конкретными символами, особенно если в той же форме

| | | | |
|---|---|---|---|
| $R_3$<br>$R_1$ C $R_2$<br><br>$R_4$ C $R_5$<br>$R_6$ | $R_3$<br>$R_1$ C $R_2$<br><br>$R_5$ C $R_4$<br>$R_6$ | $R_3$<br>$R_2$ C $R_1$<br><br>$R_4$ C $R_5$<br>$R_6$ | $R_3$<br>$R_2$ C $R_1$<br><br>$R_5$ C $R_4$<br>$R_6$ |
| Борнеол обыкновенный, правовращающий, стабильный | Борнеол левовращающий, нестабильный | Борнеол левовращающий, нестабильный | Борнеол левовращающий, стабильный |
| Рис. 12 | Рис. 13 | Рис. 14 | Рис. 15 |

выражают их связь с соединением с одним единственным асимметрическим углеродом, например $C(R_1R_2R_3)$ и $C(R_4)^2R_6$,— соединение, которое образуется из него при идентичности групп $R_4$ и $R_5$.

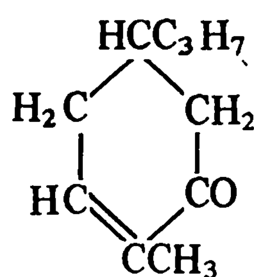
Рассмотрим теперь пары, образуемые двумя несовместимыми отображениями: с одной стороны, на рис. 15 и 14, а с другой — на рис. 13 и 14. Внутримолекулярные размеры у них идентичны, и эти соединения различаются так же, как и соединения с одним атомом асимметрического углерода, рассмотренные выше. Таким образом, мы имеем, с одной стороны, образование двух изомеров в равных количествах из неактивного соединения, с другой — трудное расщепление. Как видно, эти производные образуются соответственно с помощью одного из двух первоначальных изомеров.

Что же касается изомеров 14 и 15, то так же, как и изомеры 12 и 15, они показывают более ярко выраженные различия. И прежде всего, хотя они обладают вращательной способностью, эта способность не обязательно будет у каждой из этих пар иметь противоположные знаки и одинаковые величины. Далее, различие внутримолекулярных размеров позволяет предвидеть у них более ярко выраженные различия, приближающиеся к разнице у обыкновенных изомеров — в удельном весе, температуре плавления, стабильности и, как следствие, также в химических свойствах и т. д. Отсюда делается вывод, что две модификации — производные активного соединения с одним асимметрическим углеродом — образуются в неодинаковых количествах и расщепляются гораздо легче.

Эти предвидения полностью совпадают с основными результатами Монгольфье и Галлера, исследовавшими борнеол $C_{10}H_{18}O$, полученный из двух модификаций камфоры (рис. 16, 17) $C_{10}H_{16}O^3$.

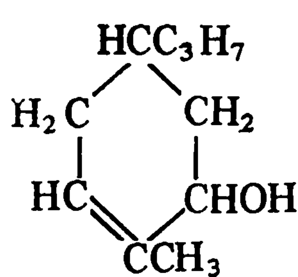
Вводя путем гидрогенизации второй атом асимметрического углерода, получают из каждой из двух известных камфор, правовращающей (обыкновенной) и левовращающей, два борнеола, различающиеся своей вращающей способностью и степенью устойчивости. Окисление превращает их снова в исходную камфору.

В более сложных случаях та же самая зависимость наблюдается, например, между левулезой ($C_6H_{12}O_6$), с одной стороны, и двумя продуктами ее восстановления — сорбитом и маннитом ($C_6H_{14}O_6$) — с другой; между арабинозой ($C_5H_{10}O_5$) и ее двумя производными, глюконовой и манноновой кислотами ($C_{16}H_{12}O_7$).



Камфора

Рис. 16



Борнеол

Рис. 17

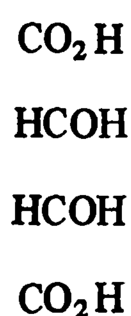



Рис. 18

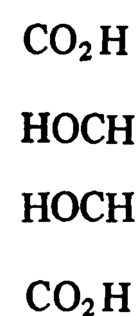



Рис. 19

Винная кислота представляет собой еще один пример соединения с двумя атомами асимметрического углерода, тем более интересный, что его общая формула $CH(OH)\cdot(CO_2H)\cdot CH(OH)\cdot(CO_2H)$ симметрична. В самом деле, это обстоятельство сводит к трем четыре исходных символа, поскольку два из них совпадают, если принимают, например:

$$R_1 = R_5 = H; \quad R_2 = R_4 = OH; \quad R_3 = R_6 = CO_2H.$$

В самом деле, для того чтобы схема на рис. 19 совпала со схемой на рис. 18, достаточно ⟨ее⟩ поворота на 180° вокруг оси, перпендикулярной к плоскости чертежа.

Причем символ не выражает более активное асимметрическое соединение. Именно в случае винной кислоты было отмечено вместо ⟨ожидавшихся⟩ четырех изомеров, аналогичных изомерам камфола и независимо от активных ⟨с противоположными знаками вращения⟩ изомеров, образующихся из соединений, изображенных на рис. 12 и 15, мы получаем неактивную кислоту, в принципе нерасщепляемую.

Развитие этих представлений легко предсказывается. Число изомеров $2^n$, увеличивающееся в соответствии с формулой, реализуется для $n = 3$. Таким образом, 8 изомеров четырех типов (с парами, имеющими активность противоположного знака), как это предусмотрено теорией, можно получить путем этерификации каждого из 4 борнеолов двумя активными яблочными кислотами. Если же приготовить таким способом 8 сложных эфиров, то можно нейтрализовать по отдельности половину

каждого из них двумя активными кониинами и получить 16 изомеров формулы $2^n$. Однако такая работа не представляет интереса.

В группе арабинозы ($CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COH$) имеем $n = 3$. Из 4 пар предсказанных производных мы уже знаем арабинозу, ксилозу, рибозу. Недавнее открытие правовращающей арабинозы завершило первую пару.

Если сказать, что предшествующая формула становится симметричной для триоксиглутаровых кислот $CO_2H \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO_2H$, это значит допустить упрощение и можно предсказать существование одной пары активных соединений, одно из которых известно, а другое может быть легко получено окислением недавно открытой арабинозы.

Что же касается двух неактивных и нерасщепляемых кислот, существования которых требует теория, то они обе известны.

Из восьми пар глюкоз ($CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COH$), предсказанных теорией, известны ⟨на практике лишь⟩ две глюкозы, две маннозы, две гулозы, а также галактоза и талоза. Что же касается симметричных производных сахарных кислот



$$CO_2H \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO_2H,$$

то из четырех пар активных соединений, предусмотренных теорией, известны три лево- и правовращающие сахарные и моносахарные кислоты и правовращающая талозосахарная кислота; два неактивных нерасщепляемых соединения представлены слизевой и талослизевой кислотами.

## III. ЧИСЛЕННОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ. ИССЛЕДОВАНИЕ Ф. А. ГЮИ [4] И КРУМ-БРАУНА

Примитивные тетраэдрические изображения указывают лишь на противоположные свойства соответствующих соединений, но не дают никакого представления об особых свойствах каждого из них в отдельности. Особенно важно отметить, что ни один их этих двух символов не был предназначен, чтобы отразить, например, свойства правовращающих соединений: во всяком случае, таким образом, чтобы изменение знака при различных влияниях или для производных не могло бы стать угрожающим для стереохимии: такое изменение не могло бы быть ни важным, ни ожидаемым. В начале развития стереохимии знак и величина вращательной способности служили лишь для установления асимметрии у того или иного соединения, лишь совсем недавно Ф. А Гюи и Крум-Браун независимо друг от друга высказали совершенно новые идеи в этой области.

С самого начала было ясно, что зависимость, связывающая абсолютную величину вращательной способности с составом четырех групп, соединенных с так называемым асимметрическим углеродом, должна исчезать в случае идентичности двух из них. Однако если рассмотреть это более внимательно, то сразу видно, что числовое значение, так же как и знак вращательной способности, поскольку они выражают очень чувствительные свойства, в некотором роде очень тонкие, могут изменяться под влия-

нием различных обстоятельств. Необходимо было изучить их для различных случаев в сравнимых условиях, начав с осуществления таких условий [5].

Отметим, что существует опасность сравнения подобных соединений так, как они есть, без других предосторожностей. Если ищут зависимость между величиной вращательной способности и строением, необходимо знать его очень точно, в деталях. Однако часто оно бывает известно в газообразном состоянии, а с недавнего времени начали получать сведения и о составе соединений в растворе. Если вещество рассматривается изолированно в жидком состоянии, то следует быть очень осторожным, даже в простых случаях, как, например, в случае валериановой кислоты. Недавние исследования Рамзая в самом деле показали, что простое молекулярное состояние является исключением и что молекулы являются сдвоенными у спиртов, кислот, ацетона, нитроэтана и ацетонитрила.

Для определения зависимости между вращательной способностью соединения и строением его молекул необходимо проводить исследования только в разбавленных растворах и при условии контроля молекулярных весов и состояния. Если не принимать во внимание последние достижения в области изучения природы растворов, следует проводить это исследование в газовой фазе, для которой уже десять лет назад были разработаны теоретические положения, но благодаря новым методам эбулиоскопии [6], появлению способов, основанных на изучении точки замерзания и электропроводности, при условии соответствующего контроля желаемые данные получают и с растворами. В качестве примера укажем на различия, обнаруженные Галлером между вращательной способностью камфоры, растворенной в спирте ($[\alpha_D] = 33°$) и в бензоле ($\alpha_D = 19°$), которые могут соответствовать различиям в размерах молекул, так как молекулы многих соединений расщепляются в бензоле. Вокруг этого наблюдения группируется теперь много фактов, противоречащих утверждению, что растворы электролитов имеют особое молекулярное состояние.

Для водных растворов активных солей наблюдается поразительное упрощение, подмеченное Одеманом у алкалоидов, которое заключается в том, что в состоянии достаточного разбавления активное основание сохраняет одну и ту же вращательную способность в своих различных солях. Более десятка солей некоторого количества алкалоидов сравнивали с этой точки зрения с разными алкалоидами. Результаты этого исследования приведены в табл. ⟨1⟩ [7].

Восемь солей хинамина имеют равную вращательную способность, изменяющуюся только от 117 до 118°, и т. д. К этому можно добавить совсем недавнее наблюдение Вырубова [8], что изоморфные сульфаты и селенаты стрихнина и морфина обладают одинаковой вращательной способностью, однако это равенство не связано с изоморфизмом, как следует из табл. 1.

Ландольт, со своей стороны, наблюдал аналогичную картину для различных солей одной и той же активной кислоты. Однако эти исследования не могли быть проведены с растворами, достаточно разбавленными, и это делает несколько неточным основной результат, но все же не ставит его под сомнение.

⟨Таблица 1⟩

| Алкалоид | HCl | HBr | $HNO_3$ | $HClO_3$ | $HClO_4$ | $H_2CO_4$ | $H_3PO_4$ | $H_2CO_2$ | $H_4C_2O_4$ | $H_4CO_7$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Хинамин | +118 | — | 118 | 117 | — | 117 | 117 | 118 | 118 | 118 | — |
| Конхинамин | +228 | 229 | — | — | — | 229 | 229 | 228 | 229 | 228 | — |
| Хинин | —279 | — | 284 | 256 | 288 | 279 | 280 | 281 | 289 | 272 | — |
| Хинидин—конхинин | +326 | — | 329 | 329 | 334 | 322 | 321 | 326 | 318 | 316 | — |
| Цинхонин | +259 | 256 | 263 | 263 | 263 | 259 | 259 | 259 | 251 | 254 | — |
| Апохонин | +212 | 213 | 216 | 216 | 218 | 213 | 214 | 216 | 206 | 208 | 206 |
| Гидрохлорапохонин | +227 | 228 | 226 | 231 | 229 | 227 | 231 | 229 | 227 | 225 | 225 |
| Бруцин | —36 | 36 | — | — | — | 34 | 36 | 37 | 36 | 34 | 36 |
| Стрихнин | —35 | — | 34 | — | 34 | 35 | 34 | 34 | 34 | 34 | 33 |
| Морфин | —128 | — | 128 | — | 128 | 128 | 128 | 129 | 129 | 128 | 128 |
| Кодеин | —134 | — | 134 | — | 134 | 134 | — | 135 | 135 | — | 134 |
| Никотин | +18 | — | — | — | — | 19 | — | — | 19 | — | — |
| Цинхонидин | —176 | — | — | — | — | 180 | 180 | — | — | 178 | — |

Были изучены кислоты — винная, яблочная, подокарпиновая, хинная, холевая и камфорная, а совсем недавно Кольсон нашел, что у различных ацетилированных яблочных кислот наблюдаются те же явления; нет сомнения в том, что вращательная способность, которую он обнаружил у диацетилтартрата этилендиамина, одинакова с вращательной способностью диацетилтартратов вообще [9].

Заметим, что гипотеза Аррениуса объясняет эти поразительные результаты, четко указывая условия, при которых можно быть уверенным в абсолютном равенстве вращательных способностей. Согласно его гипотезе, соли, в водном растворе распадаясь на ионы и различные тартраты, воздействуют на поляризованный свет только ионом $C_4H_4O_6$, который они все содержат; что касается равенства вращательной способности, то имеется причина, по которой оно резко проявляется лишь в растворе с максимальной молекулярной электропроводностью.

Вследствие всех этих предосторожностей, которые необходимо принять, трудно оценить понятие «произведение асимметрии», недавно введенное в науку Ф. А. Гюи.

В соответствии с этим понятием, именно конфигурация молекулы в зависимости от степени своей симметричности определяет величину вращающей способности.

Крум-Браун хочет определить для каждой из четырех групп одну функцию (изменяющуюся в зависимости от температуры, растворителя и т. д., произведение разностей которых может определять вращательную способность); эта функция должна определяться экспериментально.

Однако Гюи приходит к аналогичному произведению, которое он называет «произведением асимметрии», рассматривая расстояния от центра

тяжести молекулы до шести плоскостей симметрии, соответствующих основному правильному тетраэдру. Произведение этих шести расстояний (с учетом знака) образует произведение асимметрии, которое показывает величину и направление вращательной способности.

В качестве первого приближения Гюи предполагает, что массы $g_1$, $g_2$, $g_3$ и $g_4$ радикалов, связанных с асимметрическим углеродом, находятся в вершинах и это дает для произведения асимметрии следующую формулу:

$$(g_1 - g_2)(g_1 - g_3)(g_1 - g_4)(g_2 - g_3)(g_2 - g_4)(g_3 - g_4)/(g_1 + g_2 + g_3 + g_4)^6.$$

В этой формуле знаменатель всегда положителен, так что знак зависит только от числителя; именно поэтому в различных публикациях учитывается только этот последний (полная формула была приведена в «C. r. Acad. Sci.», 1893, t. 116, p. 378). Легко видеть, что так как каждая масса входит в числитель в третьей степени, а в знаменатель — в шестой, то, если одна из них бесконечно увеличивается, вращательная способность должна в итоге уменьшаться, начиная с какого-то уровня.

До настоящего времени эксперимент подтверждает полную формулу; можно назвать здесь эфиры валериановой (Гюи и Шаванн), глицериновой (Франкланд и Мак-Грегор), молочной кислот, эфиры вторичного амило-

⟨Таблица 2⟩

| Радикал | Тартрат | Ацетил-тартрат | Пропионил-тартрат | Бутирил-тартрат | Бензоил-тартрат |
|---|---|---|---|---|---|
| Метил | 2,1 | —14,3 | —12 | —13 | —80,8 |
| Этил | 7,7 | +5 | +0,3 | —1 | —60 |
| Пропил | 12,4 | 13,5 | 7,9 | +5,4 | >—60 <br> <—42 |
| Изопропил | 14,9 | — | — | — | — |
| Бензил | 15,9 | 17,8 | — | — | — |
| Изобутил | — | 11,3 | 9,2 | 7,1 | —4,2 |

вого спирта (Ле Бель) и, наконец, смешанные простые эфиры активного первичного амилового спирта и его сложные эфиры кислот (неопубликованное сообщение Гюи и Шаванна).

Что касается числителя, то он указывает на изменение знака вращательной способности каждый раз, когда один из факторов $(g_1 - g_2)$ изменяет свой знак, т. е. когда одна из масс, имеющая вначале меньшую величину по сравнению с другой, становится больше; это можно проверить по табл. ⟨2⟩, в которой собраны измерения, проведенные Пикте и Фрайндлером.

Винная кислота, многие производные которой изучены, представляет особый интерес. Хотя она имеет два асимметрических атома, равенство

их действия вследствие симметрии формулы позволяет рассматривать их как только один и представлять формулу как $CH \cdot (OH) \cdot CO_2H(C_2H_3O_3)$. Следовательно, $g_1 = CH$, $g_2 = OH$, $g_3 = CO_2H$, $g_4 = C_2H_3O_3$. Следовательно также, что образование эфиров соответствует увеличению групп $g_3$ и $g_4$ и, значит, увеличению вращательной способности, как указывает вторая колонка таблицы; введение ацетила, пропионила и т. д. соответствует увеличению $g_2$ и $g_4$. При этом происходит предусмотренное теорией изменение знака, которое можно видеть в каждом горизонтальном ряду; как только происходит это изменение, увеличение $g_3$ и $g_4$, т. е. этерификация, заставляет предполагать еще одно изменение знака, которое наблюдается в трех колонках таблицы.

Итак, все предположения качественного характера полностью подтверждаются. Однако изменение знака в нулевой точке, а также различие во вращательной способности, наблюдаемое у изомеров пропила и изопропила, доказывает, что упрощенное выражение, как это хорошо отметил Гюи, является лишь приближенным.

Теперь займемся рассмотрением влияния типа молекулы и с этой целью обратимся к циклическим соединениям. Действительно, произведение асимметрии при правильном его применении дает нам ценные указания и, с другой стороны, многие наблюдения показывают, что тип функции соединения оказывает большое влияние на его вращательную способность.

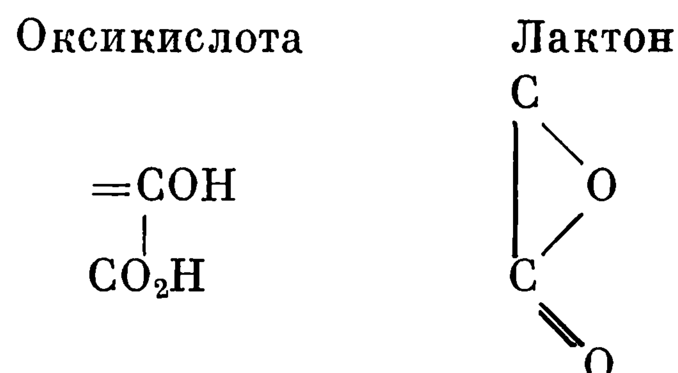
Кислоты, содержащие аминогруппы, особенно цистин, являются в этом отношении поразительными примерами. В этой группе соединений, в которой имеются вещества с хорошо выраженной асимметрией, тем не менее, видимо, благодаря значительным различиям разных радикалов наблюдается относительно слабая вращательная способность, что видно из нижеследующего:

| | | |
|---|---|---|
| Лейцин | $C_4H_9CHNH_2CO_2H$ | +6 |
| Фталиллейцин | $C_4H_9CHN(C_6H_4C_2O_2)CO_2H$ | —22 |
| Фениламидопропионовая кислота | $C_6H_5CH_2CHNH_2CO_2H$ | —35 |
| Тирозин | $C_6H_4OH \cdot CH_2CHNH_2CO_2H$ | —8 |
| Аспарагин | $CO_2HCHNH_2CH_2CONH_2$ | —8 |
| Аспарагиновая кислота | $CO_2HCHNH_2CH_2CO_2H$ | —4 |
| Глутаминовая кислота | $CO_2HCHNH_2C_2H_4CO_2H$ | +10 |
| Глутамин | $CO_2HCHNH_2C_2H_4CONH_2$ | Слабая |
| Цистеин | $CH_3CNH_2SH \cdot CO_2H$ | —8 |
| Фенилцистеин | $CH_3CNH_2S(C_6H_5)CO_2H$ | —4 |
| Бромпроизводное | $CH_3CNH_2S(C_6H_4Br)CO_2H$ | —4 |
| Ацетилированное производное | $CH_3CNH(Ac)S(C_6H_5)CO_2H$ | +5 |
| Бромацетилированное производное | $CH_3CNH(Ac)S(C_6H_4Br)CO_2H$ | +8 |
| Цистин | $(CH_3CNH_2)_2(CO_2H)_2S_2$ | —214 |

Однако чрезвычайно любопытно, что при окислении цистеина и его превращении в цистин $CO_2H(CH_3)NH_2CSSCNH_2(CH_3)CO_2H$ и также при введении в его молекулу особой группировки (CSSC) наблюдается сразу увеличение вращающей способности $\alpha_D = -214$.

Добавим к этому результаты наблюдений Казенева, который обнаружил, что нитрокамфора $C_{10}H_{15}(NO_2)O$, имеющая $\alpha_j = -140°$ в бензоле и $-7°$ в спирте, при введении в молекулу какого-либо металла, например цинка или натрия, приобретает $\alpha_j = +289°$.

В заключение отметим чрезвычайно большие величины вращающих способностей ⟨(табл. 3)⟩, которые появляются у лактонов — производных оксикислот, обладающих слабой вращающей способностью за счет превращения, показываемого следующими формулами:




⟨Таблица 3⟩

| ⟨Кислота⟩ | | ⟨Для⟩ [кислоты | ⟨Для⟩ лактона |
|---|---|---|---|
| Арабоновая | $CO_2H(CHOH)_3CH_2OH$ | +2° | —74° |
| Глюконовая | $CO_2H(CHOH)_4CH_2OH$ | —2 | +68 |
| Галактионовая | $CO_2H(CHOH)_4CH_2OH$ | —10 | —71 |
| Манноновая | $CO_2H(CHOH)_4CH_2OH$ | Слабая | +54 |
| Сахарная | $C_5H_{12}O_6$[10] | —17 | +94 |
| Изосахарная | $C_6H_{12}O_6$[11] | Слабая | +62 |
| Манносахарная | $CO_2H(CHOH)_4CO_2H$[12] | Слабая | +202 (дилактон) |

Добавим, что дилактон талосахарной кислоты, которая сама по себе слабоактивна, вращает не менее чем на 202°. Образование лактонов может даже служить для обнаружения присутствия и установления природы изучаемых кислот.

## IV. ОТНОСИТЕЛЬНОЕ РАСПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВ У СТЕРЕОИЗОМЕРОВ

В последнее время стереохимия развивалась, помогая решать важные проблемы: о строении цепочки у сахаров и об искусственном получении этих тел. Только Э. Фишер, исследования которого завершились синтезом глюкозы, мог объяснить с точки зрения стереохимии группировки и взаимные отношения в этой до него не исследованной области. Можно также сказать, что область этих соединений, число которых постоянно увеличивается, без новых понятий осталась бы лабиринтом, в котором химик неизбежно заблудился бы. Однако есть стереохимия для того, чтобы заранее предсказать число ожидаемых производных, место, которое

они занимают относительно друг друга, и способы их взаимного превращения и искусственного получения.

Прежде чем перейти к подробному рассмотрению, заметим, что обычно прирожденный экспериментатор проявляет некоторое определенное отвращение к теоретическим рассуждениям, однако один факт, что ученый, которому удалось создать глюкозу, руководствовался стереохимическими предсказаниями, должен заставить думать, что новая доктрина является весьма полезной.

Переходя к подробному рассмотрению, составим сводную таблицу для глюкоз ($C_6H_{12}O_6$) с соответствующими пентозами ($C_5H_{10}O_5$) и тетрозами ($C_4H_8O_4$). Эти последние были предсказаны, как мы отметили в первой части настоящей статьи, однако вместо представляющих их четырех символов мы напишем только два по той причине, что, когда речь идет о графическом изображении, невозможно выбрать такой символ, который подходит, исключая одновременно другой, чтобы изобразить, например, правовращающее соединение. В табл. ⟨4⟩ приведена лишь половина соединений, о которых идет речь: читатель легко представит себе другую половину, поскольку она соответствует зеркальному изображению первой.

Итак, если речь идет о двух типах, указанных для тетрозы, то возможен выбор: первый (I) действительно соответствует неактивной нерасщепляющейся винной кислоте, как этого требует симметрия, которая возникает при замещении двух карбоксилов на COH и $CH_2OH$. Это та тетроза, которая была совсем недавно получена при последовательном расщеплении глюкозы через арабинозу. Пентозы были предсказаны исходя из аналогичных соображений.

Эта таблица отвечает тем превращениям, которые были осуществлены: именно группа COH всегда заменяется на HCOH·COH двумя возможными способами, например если исходят из арабинозы, то получают глюкозу и маннозу. Это превращение происходит при добавлении синильной кислоты, которая образует HCOHCN, и при омылении, а затем восстановлении $HCOH \cdot CO_2H$ и HCOH·COH.

Для того чтобы подойти теперь к существу вопроса, добавим, что арабиноза, которая служила для синтеза глюкозы и маннозы, могла иметь только формулы *B* или *A'*, так как продукт ее восстановления арабит [$CH_2OH(CHOH)_3CH_2OH$] является активным, тогда как формулы *A* и *B* соответствуют инактивным нерасщепляющимся соединениям, если в них группы OCH замещают группами $CH_2OH$. Отсюда следует, что для глюкозы и маннозы остаются лишь формулы $\alpha$ и $\beta$ или $\alpha'$ и $\beta'$, из которых нужно выбрать первую, потому что соответствующие сахарные кислоты [$CO_2H(CHOH)_4CO_2H$] — обычная сахарная и манносахарная — являются активными ($\alpha$ приводила бы к неактивному нерасщепляющемуся соединению). Оставалось выбрать между $\alpha$ и $\beta$ для глюкозы и нужно принять именно первую формулу потому, что соответствующая сахарная кислота получается также окислением гулозы, изомера глюкозы, что формула $\beta$ не могла бы объяснить. Именно такие последовательные рассуждения, позволили установить формулы арабинозы, глюкозы, маннозы и гулозы, как это указано в таблице.

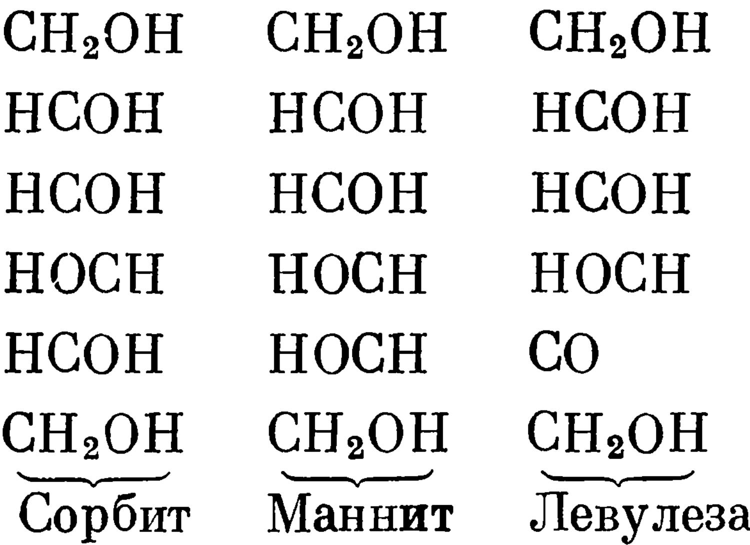
⟨Таблица 4⟩

| Тетрозы ($C_4H_8O_4$) | |
|---|---|
| I | II |
| $H_2COH$<br>HCOH<br>HCOH<br>OCH<br>(соответствует неактивной винной кислоте) | $H_2COH$<br>HCOH<br>HCOH<br>OCH<br>(соответствует активной винной кислоте) |

| Пентозы ($C_5H_{10}O_5$) | | | |
|---|---|---|---|
| *A* | *B* | *A'* | *B'* |
| $H_2COH$<br>HCOH<br>HCOH<br>HCOH<br>OCH<br>Рибоза | $H_2COH$<br>HCOH<br>HCOH<br>HOCH<br>OCH<br>Арабиноза | $H_2COH$<br>HCOH<br>HOCH<br>HOCH<br>COH<br>(?) | $H_2COH$<br>HCOH<br>HOCH<br>HCOH<br>OCH<br>Ксилоза |

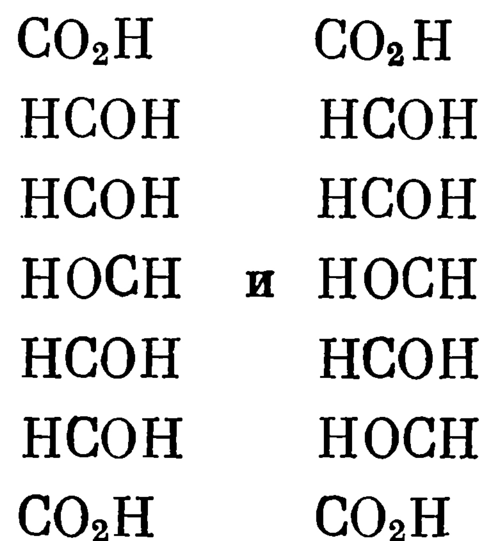
| Глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) | | | | |
|---|---|---|---|---|
| α | β | α' | β' | α |
| $H_2COH$<br>HCOH<br>HCOH<br>HOCH<br>HCOH<br>OCH<br>Глюкоза | $H_2COH$<br>HCOH<br>HCOH<br>HOCH<br>HOCH<br>OCH | $H_2COH$<br>HCOH<br>HOCH<br>HOCH<br>HCOH<br>OCH | $H_2COH$<br>HCOH<br>HOCH<br>HOCH<br>HOCH<br>OCH | $H_2COH$<br>HOCH<br>HCOH<br>HOCH<br>HOCH<br>OCH<br>Гулоза |

Если, наконец, добавить, что из глюкозы и гулозы при восстановлении образуется сорбит $[CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH]$, а из маннозы — изомерный маннит, тогда как, согласно Менье и Деляшаналю, левулеза дает при восстановлении смесь сорбита и маннита, то можно предвидеть связь этих трех веществ с остальными:



Таким образом, можно предсказать, что при окислении левулеза дает, помимо гликолевой кислоты, неактивную нерасщепляющуюся винную кислоту, ⟨что и⟩ подтвердилось экспериментально.

Не менее интересным предвидением, также подтвердившимся в последнее время экспериментально, является следующее: если в глюкозе превратить группу OCH в HCOH·OCH, т. е. получить гептозу $C_7H_{14}O_7$, то должны образоваться две гептозы, и они действительно образуются: при их окислении могут получиться




Одна из них имеет симметричную формулу, следовательно, является неактивной и нерасщепляющейся, другая активна. И этот результат также подтвердил эксперимент.

# РАЗДЕЛ III

# ВЫСТУПЛЕНИЯ, ОБОБЩАЮЩИЕ И ПОЛЕМИЧЕСКИЕ СТАТЬИ, НЕКРОЛОГИ

1

# К ТЕОРИИ РАСТВОРОВ[1]
# ОТВЕТ ЛОТАРУ МЕЙЕРУ

Недавно под таким же названием появилась статья Лотара Мейера [1*], полная нападок на защищаемые мной взгляды. Это является продолжением начатой нами в свое время в этом журнале дискуссии [2*].

По-видимому, мой противник с трудом решился опубликовать эти замечания, поскольку, вопреки его прямому предупреждению, мой «закон» в многочисленных статьях рассматривается как неопровержимая догма. Мне также неприятно, что еще раз необходимо выступать против уважаемого коллеги; однако он слишком испытывает терпение интересующихся осмотическим давлением: ведь в конце концов читатель тоже является человеком [2].

Возражения Мейера можно свести к двум главным тезисам:

1. Мои соображения могут основываться лишь на непосредственных измерениях осмотического давления.

2. Результаты измерений не подтверждают разработанные мной теоретические положения.

Когда мой противник, наконец, цитирует Бэкона, напоминая, как следует подумать о моем образе действий: «Радуется душа, устремляясь ввысь к общим положениям науки, и отдыхает, но после небольшого перерыва отвращается от практического опыта»,— все это показалось бы мне жестоким, если бы я мог понимать латинский язык. К сожалению, я не знаю латыни [3].

В ответ на первое утверждение ⟨оппонента⟩ следует повторить, что, как известно, мои главные положения основываются как раз не на измерениях осмотического давления, а на определении величин, связанных с осмотическим давлением количественно и качественно:

а) изотонических коэффициентов;
б) понижения точки замерзания;
в) уменьшения давления насыщенного пара;
г) повышения точки кипения;
д) изменения растворимости газов в зависимости от давления;
е) ⟨поисков⟩ коэффициентов распределения.

Собранный здесь огромный материал является важным доказательством правоты моей точки зрения. Лишь для Мейера он не имеет никакого

[1*] Sitzungsber. kgl. preuss. Akad., Bd. 48, S. 993.
[2*] Ztschr. phys. Chem., 1890, Bd. 5, S. 23, 174.

значения. Мейер отрицает необходимую зависимость этих величин от осмотического давления. На это, мне, однако, кажется, можно] только тогда согласиться, если пытаться опровергнуть базирующиеся на термодинамике доказательства для каждого отдельного случая.

Кроме того, как полагает мой противник, введение осмотического давления является по меньшей мере ненужным осложнением проблемы. Это мнение уже теперь опровергнуто историей. Положения, которые Мейер рассматривает как осложнения, на самом деле являются необходимыми. Они помогают подойти к решению проблемы и вскоре после их выдвижения стали рассматриваться в многочисленных статьях как неопровержимая догма.

После этого остается проанализировать лишь второе ⟨важнейшее⟩ утверждение ⟨Мейера⟩: ⟨«Результаты⟩ измерения осмотического давления противоречат моим взглядам».

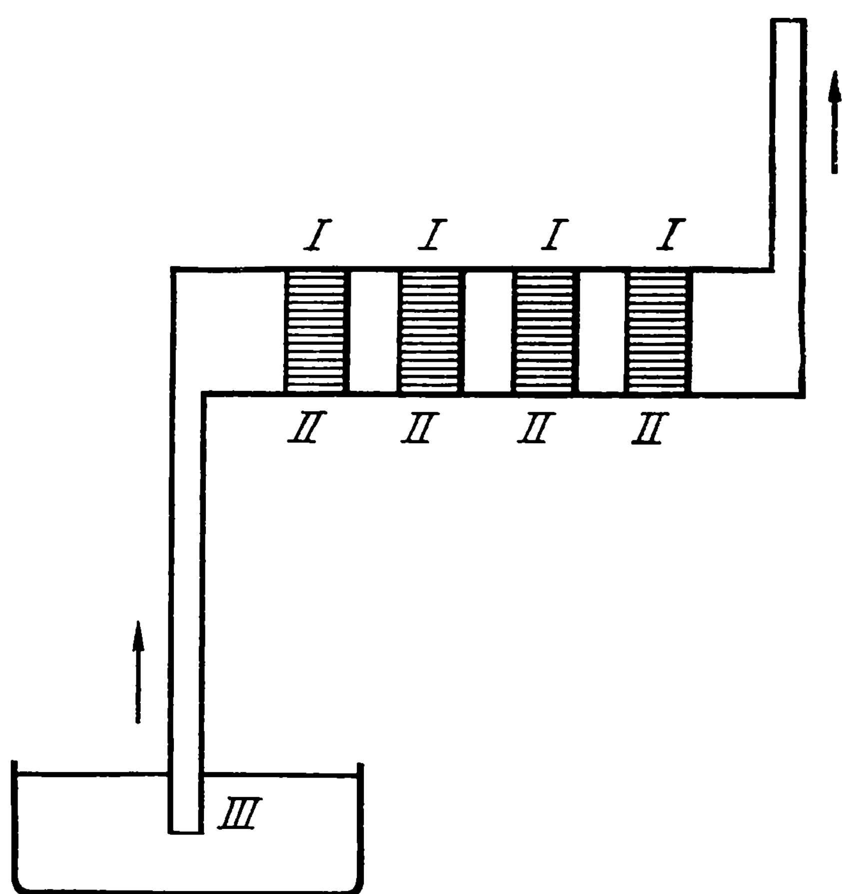
Как бы скуден и неполноценен не был собранный ⟨мной⟩ экспериментальный материал, все-таки соответствующая его оценка обнаружит, что наблюдается вполне удовлетворительное его совпадение ⟨с разработанными мной представлениями⟩. Поэтому я буду разбирать последовательно возражения Мейера и анализировать их с помощью ⟨результатов⟩ некоторых недавно проведенных измерений. Речь пойдет об опытах с: I. Раствором тростникового сахара, мембрана ⟨пропитана раствором⟩ ферроцианида меди. II. Раствором тростникового сахара (иные мембраны). III. Селитрой. IV. Сульфатом калия. V. Сегнетовой солью. VI. Раствором поваренной соли и сахара.

При рассмотрении результатов опыта I мы с Мейером едины во взглядах. Мой противник признает здесь хорошее совпадение результатов.

Иначе обстоит дело с ⟨опытом⟩ II. Пфеффер нашел осмотическое давление в 1%-ном растворе сахара с использованием мембраны берлинской лазури и фосфата кальция равным 36 вместо вычисленного и также найденного для мембраны ферроцианида меди 52 см. В данном случае Мейер считает неверным принципиальное положение: «осмотическое давление изменяется в зависимости от природы мембраны» — и хочет опровергнуть этот «закон» экспериментально, а не теоретически.

Между тем в данном случае ⟨более⟩ уместным я считаю теоретическое доказательство. Лишь оно носит общий характер, а как при проведении эксперимента возможные ⟨отклонения результатов⟩ в опытах с ⟨мембраной, пропитанной⟩ берлинской лазурью, мой противник будет по праву прятать среди ⟨результатов⟩ очень большого числа опытов с другими мембранами. Кроме того, теоретические доказательства Оствальда [3*] столь убедительны, что было достаточно лишь сравнения упомянутых выше количественных данных, чтобы узнать, на каких следствиях останавливается Мейер. Для накачивания воды, пожалуй, в лабораторных целях можно воспользоваться серией мембран, ⟨пропитанных растворами⟩ ферроцианида меди и берлинской лазури, согласно прилагаемому рисунку, где между обеими мембранами попеременно находится 1%-ный раствор сахара и воды. Каждая кювета с раствором сахара показывает избыточное давление вправо 52—36 = 16 см рт. ст., т. е. 2 м воды; таким

[3*] Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. Leipzig. 1891, Bd. 1, S. 662.




образом, примерно литр раствора следует подать для питаний каждой кюветы на бесконечное время [4].

Для опытов с селитрой ⟨III⟩ и мембраной, пропитанной ферроцианидом меди, мой противник сопоставляет хорошо согласующиеся данные Пфеффера и Ади с полученными мной результатами и с радостью отмечает расхождение, составляющее почти 100%. Мейер при этом, однако, замалчивает, хотя он это очень хорошо знал, что использованная мембрана пропускает селитру и, следовательно, приведенные выше числа не могут приниматься во внимание в данном случае. Это ясно представлял себе Пфеффер, уже и поэтому то, что Мейер замалчивает, нужно здесь повторить слово в слово [4*].

«В опытах с селитрой использовались растворы соответственно 2%-ного и 4%-ного содержания и потом была определена из удельного веса концентрация, уменьшавшаяся в результате диосмоса. Концентрация упала: от 1 до 0,8; от 2 до 1,43; от 4 до 3,3».

По-видимому, мой оппонент ⟨даже⟩ не предполагает, что в данной ситуации, например в последнем случае, наблюдавшееся конечное давление, равное 436,8 см, соответствует осмотическому давлению для 3,3%-ного раствора. Об этом предупреждал уже Пфеффер [5*]. Поэтому я мог бы не придавать особого значения результатам, изложенным в следующей таблице, и, кроме того, совсем недавно Тамманом [6*] полностью выяснена проницаемость мембран, пропитанных ферроцианидом меди, для селитры и вызванное тем самым изменение давления.

После того как возражения для опытов с селитрой сняты, особенно важно добавить, что опыты, проведенные с растворами селитры при использовании непроницаемых для них мембран, полностью показывают ожидаемое давление «Вант-Гоффа». Хотя этот опыт, поставленный с другой мембраной, не имеет никакого значения для моего оппонента, однако он имеет большое значение для уточнения природы осмотического давления раствора селитры. Так, де Вриес [7*] в опытах с селитрой при концентрации 0,13 г⟨рамм-⟩ молекулы в литре с применением непроницаемой мембраны — оболочки протоплазмы — получил значение изотонического коэффициента $i = 1{,}76$. Эта величина, вычисленная из значений электропроводности, составляла 1,8. Также и здесь проведенные недавно Ван

[4*] *Pfeffer W.* Osmotische Untersuchungen. Leipzig, 1877, S. 113.
[5*] *Pfeffer W.* Ibid., 1877, S. 82.
[6*] Ztschr. phys. Chem., 1892, Bd. 9, S. 97.
[7*] Ibid., 1889, Bd. 3, S. 109.

Эком определения точки замерзания дали вполне соответствующие результаты ⟨(табл. 1)⟩. Таким образом, селитра при надлежащей оценке опытов дает такие же удовлетворительные результаты, как сахар.

⟨Об опыте⟩ IV. «Результаты опытов с сульфатом калия с применением полупроницаемой перегородки, пропитанной ферроцианидом меди, показывают согласие между вычисленными и наблюдавшимися данными, если

⟨Таблица 1⟩

| Грамм-молекул в литре ($N$) | Понижение точки замерзания ($d$) | $i = d/1,89N$ | Грамм-молекул в литре ($N$) | Понижение точки замерзания ($d$) | $i = d/1,89N$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,2304 | 0,74 | 1,70 | 0,0576 | 0,205 | 1,88 |
| 0,1152 | 0,394 | 1,81 | 0,0288 | 0,1 | (1,84)[8*] |

учитывать протекающую почти до удвоения числа молекул диссоциацию, как это требует наблюдаемое сильное понижение точки замерзания». Эти собственные слова Мейера показывают, что в главном наши мнения едины. Однако я для этой соли, проходящей через полупроницаемую перегородку, пропитанную ферроцианидом меди, прежде всего указываю на очень четкие результаты проведенных де Вриесом опытов. Для 0,1 грамм-молекулы в литре величина ⟨$i$⟩ была найдена равной 2,3 вместо вычисленной 2,34.

⟨Об опыте⟩ V. Значительно худшими кажутся результаты опытов с сегнетовой солью и полупроницаемой перегородкой, пропитанной ферроцианидом меди. Все-таки я привожу таблицы Мейера, так как именно

⟨Таблица 2⟩

| Грамм-молекул в литре ($N$) | Температура, °С | Осмотическое давление (о. д.) | Осмотическое давление ⟨по данным⟩ Вант-Гоффа (В-Г) | с = о. д./В-Г |
|---|---|---|---|---|
| 0,0213 | 12,4 | 91,6 | 37,8 | 2,42 |
| 0,0213 | 12,2 | 90 | 38 | 2,37 |
| 0,0213 | 37,3 | 98,3 | 41 | 2,4 |
| 0,0333 | 13,3 | 147,6 | 59,3 | 2,49 |
| 0,0333 | 36,6 | 156,4 | 64,2 | 2,44 |

из этих данных с помощью определения понижения точки замерзания, проведенного Ван Эком, получилось столь желанное подтверждение наших предположений ⟨(табл. 2)⟩.

Почему мой коллега даже не вспомнил о результатах определения Раулем ⟨осмотического давления для⟩ натриевой соли (= 44,2), когда

---

[8*] Здесь включены в скобках значения, вычисленные из понижения точки замерзания на 0,1° и менее, так как одна тысячная градуса уже дает ошибку в 1%.

подчеркивал, «что здесь нужно принять образующееся в результате диссоциации почти трехкратное число молекул, в то время как молекулярное понижение точки замерзания, если оно примерно равно молекулярному понижению точки замерзания нейтральной калийной соли, т. е. 36 по Раулю, это равенство лишь позволяет принять при диссоциации увеличение количества молекул примерно до их двукратного числа. Причем уже получается значение 2,34 для *i*». Также Мейеру едва ли может быть неизвестно, что числа Рауля относятся к значительно более высоким концентрациям, чем указанные выше, и уже из этих соображений ожидается повышение *i*. Следующие опыты, поставленные нами с сегнетовой солью при соответствующих концентрациях, также показывают фактическое совпадение ⟨результатов (табл. 3)⟩.

⟨Таблица 3⟩

| Грамм-молекул в литре (*N*) | Понижение точки замерзания (*d*) | $i = d/1{,}89N$ |
|---|---|---|
| 0,0694 | 0,32 | 2,44 |
| 0,0347 | 0,164 | 2,50 |
| 0,0173 | 0,082 | (2,51) |

⟨Таблица 4⟩

| Грамм-молекул в литре (*N*) | Температура, °C | Осмотическое давление ⟨по приведенным Мейером данным⟩ | Осмотическое давление ⟨по данным Вант-Гоффа⟩ |
|---|---|---|---|
| 0,0293 | 14,5 | 67 | 52,1 |
| 0,0293 | 15 | 65,9 | 52,4 |
| 0,0293 | 37,9 | 67,1 | 56,5 |

Столь удовлетворительное совпадение при слабо выраженном диосмирующем характере данного вещества можно ⟨было ранее⟩ только в известной степени предполагать.

Для опытов ⟨VI⟩ с раствором сахара и поваренной соли, наконец, рассуждения моего противника, берущего на себя роль верховного судьи, могли бы стать чрезвычайно сомнительными, если бы его, однако, не спасало, пожалуй, некоторое доверие к выводам своего более молодого коллеги [5]. В предшествующих случаях дело обстояло еще довольно удовлетворительно, подчеркивает Мейер, а здесь мы не находим никакого совпадения после просматривания следующей таблицы с сопутствующим ей текстом ⟨(табл. 4)⟩.

Здесь коллега вычисляет осмотическое давление, исходя из в высшей степени невероятной предпосылки, что тростниковый сахар и поваренная соль и в растворе остаются связанными в единую молекулу. Если предположить, что эта молекула при растворении распадается, то величина давления, по Вант-Гоффу, должна быть равной 104 и 113 см. Если же мы еще предположим, что поваренная соль распадается на свои ионы, то мы имеем 156 и 170 см вместо наблюдавшегося давления 67 см. Здесь мы не находим никакого согласия.

Если мы раскроем тем временем таблицу Пфеффера, из которой взяты названные выше числа, то мы получим ⟨следующее (табл. 5)⟩. При этом обнаружим, что Мейер вместо значения осмотического давления *O* использовал на 50% отличные от этих данных значения *S*.

Может быть для этого случая тоже применимо какое-либо высказывание Бэкона?

На самом же деле теперь неучтенные значения 120,7—129,2 находятся между совершенно правильно приведенными Мейером пределами 104 (113) и 156 (170). Для диосмирующего хлористого натрия вряд ли можно ожидать большего ⟨соответствия результатов⟩.

Так далеко оказалось возможным использование исследований Пфеффера. Возможно еще более бегло воспользоваться определениями Ади[9*].

⟨Таблица 5⟩

| Температура, ⟨°C⟩ | S | О⟨смотическое давление⟩ |
|---|---|---|
| 14,5 | 67 | 123,6 |
| 14 | 65,9 | 120,7 |
| 37,9 | 67,1 | 129,2 |

Из найденных им значений *i* для каждого вещества при различных концентрациях выбирается подходящая величина для довольно большого разбавления (0,05 грамм-молекулы на литр) и рядом сопоставляются с найденными Раулем числами, чаще всего для 10%-ного раствора. Так получается табл. ⟨6⟩.

Теперь, даже при самом большом желании, с составленной таким образом таблицей сегодня ничего уже нельзя больше сделать, и я должен,

⟨Таблица 6⟩

| Формула | *i* найденное | *i* вычисленное | Отклонение, % | Формула | *i* найденное | *i* вычисленное | Отклонение, % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $KNO_3$ | 1,39 | 1,5 | 8 | $Na_2HPO_4$ | 1,62 | 2 | 19 |
| $NaNO_3$ | 1,51 | 1,7 | 11 | $Na_2H(C_6H_4O_7)$ | 3,86 | 2 | 93 |
| $K_2SO_4$ | 1,5—1,96 | 2 | 25 | $FeCy_6K_4$ | 3,07 | 2,5 | 23 |
| $(NH_4)_2SO_4$ | 2,36 | 2 | 18 | $K(SbO)C_4H_4O_6$ | 1,2 | 1 | 20 |
| $KI$ | 1,58 | 1,8 | 13 | $KHCO_3$ | 0,9 | 2 ⟨для $K_2CO_3$⟩ | — |

пожалуй, еще радоваться, что удостоен похвалы — «соответствует истине в большинстве случаев довольно хорошо». Однако с таким совпадением я совершенно не согласен: для сравнения воспользуюсь все-таки другим методом...

Рассмотрим более подробно вещества, которые обладают слабым осмосом или вообще неспособны к осмосу.

I. Ферроцианид калия был уже ранее исследован в этом отношении и можно было даже указать на блестящее совпадение между измерениями де Вриесом осмотического давления и результатами определения электро-

[9*] J. Chem. Soc., 1891, p. 344.

проводности. Теперь, когда проведены уже и определения точек замерзания [10*], представим следующую таблицу ⟨(табл. 7)⟩.

Таким образом, мы получаем значения *i* для всех концентраций, которые находятся либо между пределами наблюдения, либо (в последнем случае) на пару процентов выше их значения. Последнее соответствует обязательно наступающему в разбавленных растворах диосмосу, который, как известно, обнаруживается по запаху синильной кислоты; при большом разбавлении образуется цианистый калий.

II. Отклонение вычисленной величины *i* у рвотного камня [6] от найденной на 20% побудило Ван Ээка сделать ряд определений, которые мы привели к следующей таблице ⟨(табл. 8)⟩.

III. Исследование количественных характеристик кобальтицианида калия, полученного из окиси кобальта, цианистого калия и синильной кислоты, очищенной перекристаллизацией из водного раствора спирта, приводит к следующим результатам ⟨(табл. 9)⟩:

⟨Таблица 7⟩

| Грамм-молекул в литре (*N*) | Осмотическое давление (*i*) | Понижение точки замерзания (*d*) | $i = d/1{,}89\ N$ |
|---|---|---|---|
| 1/10 | 2,74—3,24 (по де Вриесу) | 0,552 | 2,92 |
| 1/20 | 3,02—3,12 (по Ади) | 0,3 | 3,17 |
| 1/40 | 3,18—3,66 (то же) | 0,162 | 3,43 |
| 1/80 | 3,21—3,54 (то же) | 0,086 | (3,64)[7] |

⟨Таблица 8⟩

| Грамм-молекул в литре (*N*) | Осмотическое давление *i* (измеренное) | Понижение точки замерания (*d*) | $i = d/1{,}89\ N$ |
|---|---|---|---|
| 1/20 | 1,2 | 0,12 | 1,27 |
| 3/80 | 1,23 | 0,095 | (1,34) |
| 1/40 | 1,33 | 0,067 | (1,42) |

⟨Таблица 9⟩

| Грамм-молекул в литре (*N*) | Осмотическое давление *i* (по Ади) | Понижение точки замерзания (*d*) | $i = d/1{,}89\ N$ |
|---|---|---|---|
| 1/40 | 5,85—6,19 | 0,285 | 6,03 |
| 1/80 | 6,08—6,35 | 0,145 | 6,14 |
| 1/100 | 6,43—6,40 | 0,075 | (6,35) |

[10*] Я окружил при этом термометр цоколем, который удерживал образовавшийся лед частично в непосредственной близости от термометра. Термометр был снабжен зрительной трубой для снятия показаний при охлаждении на 1% и устройством для постоянного перемешивания при появлении следов льда.

IV. Особый интерес представило, наконец, изучение свойств динатрийцитрата, расхождение в этом случае составило 93%. Все-таки не было ли здесь ошибки со стороны Ади? Де Вриес исследовал дикалиевую соль и получил для концентрации 0,1 грамм-молекулы в литре значения $i$ между 2,32 и 2,47, тогда как Ади нашел $i = 3{,}86$ для концентрации 0,05 грамм-молекулы в литре: эта величина при разбавлении раствора повышается даже до 4,4.

Я осмелюсь предположить, что у Ади при пересчете получились значения величин, вполовину большие, что может иметь место при приготовлении динатрийцитрата при нейтрализации, происходящей на 2/3.

Табл. ⟨10⟩ может служить пробным камнем для проверки этих представлений.

⟨Таблица 10⟩

| Грамм-молекул в литре ($N$) | Осмотическое ⟨давление⟩ $i$ (измеренное) | Понижение точки замерзания ($d$) | $i = d/1{,}89\ N$ |
|---|---|---|---|
| 1/10 | 2,32—2,47 (по де Вриесу) | 0,464 | 2,46 |
| 1/20 | $3{,}86 = {}^3/_2 \cdot 2{,}57$ (по Ади) | 0,246 | 2,6 |
| 1/40 | $3{,}79 = {}^3/_2 \cdot 2{,}53$ (по Ади) | 0,128 | 2,71 |
| 1/80 | $4{,}4 = {}^3/_2 \cdot 2{,}93$ (по Ади) | 0,069 | 2,92 |

Все выведенные из результатов измерений осмотического давления соображения при подробном их рассмотрении теряют, следовательно, свою действительность. Результаты получились, по крайней мере, удовлетворительными, лишь когда исследовались вещества, которые или незначительно подвергаются осмосу, или совсем не подвергаются. Эти данные могут быть использованы для прогноза, полностью подтвердившегося в ближайшем будущем. В то время как Пфеффер в результате своих исследований получил основополагающие значения осмотического давления растворов сахара, которые теперь пригодились и для определения поведения сегнетовой соли, Ади добавил результаты исследования ферроцианида калия, кобальта и цианида калия, рвотного камня и, пожалуй, динатрийцитрата.

В конце концов следует из наиболее общих соображений отметить, что мой многоуважаемый оппонент ведет себя таким образом, что старается значительно усложнять простые вещи. Нередко при этом он сам попадает в затруднительное положение. Снова мы зададим полезный вопрос: что же производит осмотическое давление?

В самом деле, как уже подчеркивалось, меня интересуют лишь величины давления, поскольку оно оказалось равным газовому давлению [8], мы склонны полагать, что оно обладает подобным механизмом, как у газов. Кого это рассуждение приводит к неправильным представлениям, тот просто опускает мысли о механизме ⟨превращения⟩. Особенно те, которые,

как мой оппонент, предполагают, что замена проницаемой стенки металлической заслонкой ничего не меняет в этом механизме, подвергаются опасности и будут, как Мейер, удивляться беспрестанно своим собственным выводам.

Но этот метод самозапутывания таит в себе опасность, что мой оппонент в раздражении о несходящихся результатах продолжит свои нападки с повышенным энтузиазмом, чтобы не сказать больше — со злорадством. «Но осмотическое давление по Вант-Гоффу вовсе не следует и закону Бойля, если только его вычислить для различных растворителей», так как этот расчет теперь производится таким образом, что одинаковое осмотическое давление принимается при одинаковом понижении точки замерзания в разных растворителях, и тогда должно наступить последнее равенство давления у растворов, содержащих одну молекулу в 100 молекулах. Здесь действительно так, как слушали Пикеринга в прошлом столетии. Я никогда не защищал второе представление. Первое же защищает, пожалуй, один лишь Мейер. Согласно развитым мной соображениям, молекулярное понижение точки замерзания равно $0{,}02T^2/W$, следовательно, при одинаковом осмотическом давлении, когда в одном и том же объеме находится равное число молекул, соответствующие понижения точки замерзания равны $0{,}02T^2/W_S$ ($S$ = уд. вес растворителя), так для разбавленных растворов при одинаковом осмотическом давлении получается ⟨следующее (табл. 11)⟩.

⟨Таблица 11⟩

| Вещество | Плотность $S$ | $W$ | $T$ | Понижение ⟨точки замерзания⟩, °С |
|---|---|---|---|---|
| Вода | 1 | 79 | 273 | 0,189 |
| Муравьиная кислота | 1,24 | 55,6 | 273+9 | 0,231 |
| Уксусная кислота | 1,054 | 43,2 | 273+17 | 0,369 |
| Этиленбромид | 2,19 | 12,9 | 273+8 | 0,559 |
| Бензол | 0,895 | 29,1 | 273+5 | 0,593 |
| Нитробензол | 1,195 | 22,3 | 273+5 | 0,58 |
| Нафталин | 0,982 | 35,5 | 273+80 | 0,715 |
| Тимол | 0,948 | 27,5 | 273+40 | 0,751 |

И там, где мой коллега полагает, что различные растворы должны обладать одинаковым осмотическим давлением, если относительные уменьшения давления равны, он заблуждается. Я, пожалуй, должен утверждать это только там, где я, как и другие, не принимал во внимание влияние природы растворителя [9].

# 2

# КАК ВОЗНИКЛА ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ[1]

## I. ИСТОРИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Когда я получил в высшей степени почетное предложение сделать в Немецком химическом обществе краткое сообщение о моих физико-химических исследованиях, мне показались подходящими для рассмотрения две темы.

С одной стороны, это были исследования двойных солей и пределов их существования: астраханита, двойной соли хлорида меди—калия и ацетата меди—кальция, образования рацематов и калийастраханита, которые я проводил частично совместно с Райхером, ван Девентером, Мейергоффером, де Вриесом, фон дер Гейде и Когеном и которые еще не представлены в обобщенном виде.

С другой стороны, это была теория разбавленных растворов и осмотическое давление, но я предоставил право выбора Президиуму, особенно потому, что я не мог выбирать тему против желания Общества и из-за неблагоприятного мнения коллег, которых Вы и я высоко ценим, вторая тема показалась мне в данный момент менее подходящей[2].

Однако Президиум высказался за теорию растворов. Хотя я мало надеялся на это, как гость, я иду навстречу этому пожеланию, категорически обещая избегать даже полемических намеков.

Теперь с этой теорией растворов связано другое «но», а именно что она хорошо известна Вам в основных чертах и простое ее объяснение было бы повторением.

Поэтому я думаю занять Вас на некоторое время рассмотрением возникновения этого учения не для того, чтобы выдвигать какие-либо притязания в отношении приоритета, а только чтобы рассказать, каков был ход моих мыслей. Это, я думаю, позволит моему оппоненту[3] в конце концов также сказать, что он все знает и все простил.

Уже давно, я могу сказать это теперь, возникло учение о расположении атомов в пространстве. Эта мысль возникла у меня, когда я под влиянием Кекуле и Вислиценуса начал химически мыслить.

Все «Расположение атомов в пространстве»[4] было в конце концов лишь ее развитием, базировавшимся на исследовании отношения о д н о г о ф и з и ч е с к о г о свойства — оптической активности — к химическому строению ⟨веществ⟩.

Поскольку я был тогда молод, я хотел изучить также отношения между строением и химическими свойствами вещества. Структурная формула должна все-таки быть окончательным выражением всего химического поведения.

Так появились мои «Ansichte über die organischen Chemie», которые не всем, пожалуй, известны. О них вряд ли стоит упоминать. Только для меня они имели значение, поскольку очень четко указали мне на существующий пробел [5].

Рассмотрим такой пример.

Как известно, в органических соединениях кислород оказывает ускоряющие действия почти на все превращения: окисление при $CH_4$ происходит труднее, чем при $CH_3OH$, и т. д.

Чтобы все-таки из этого наблюдения сделать ценные выводы, необходимо точное знание скорости реакции: и так я занялся скоростью реакции, и так возникли мои «Etudes de dynamique chimique» [6].

Скорость реакции интересовала меня прежде всего как основная цель. И наряду с этим химическое равновесие. Это равновесие, с одной стороны, основывается на равенстве двух противоположно идущих реакций, с другой — ⟨именно равновесие⟩ обеспечивает прочную опору взаимосвязи кинетики с термодинамикой.

Как видите, чтобы достичь своей цели, я все дальше уходил от нее. И сейчас это происходит еще чаще.

Уходить все дальше ⟨от первоначальной задачи⟩ я должен был еще потому, что проблема химического равновесия граничит непосредственно с проблемой химического сродства. Таким образом я подошел к очень простым явлениям сродства, сначала таким, которые выражаются в притяжении воды.

Уже Мичерлих в своем «Учебнике химии» (4-е изд., 1844, с. 565) [7] поставил вопрос о величине силы притяжения, которая удерживает кристаллизационную воду в глауберовой соли. Меру этого он видел в уменьшенном давлении пара кристаллизационной воды: «Когда в пустоту барометра при 9° помещают глауберову соль, то уровень ртутного столба снижается на $2^1/_2$ линии (5,45 мм) вследствие уменьшения ⟨давления⟩ водяного пара. Вода сама, напротив, вызывает понижение ⟨давления⟩ на 4 линии (8,72 мм) — химическое сродство сульфата натрия к кристаллизационной воде соответствует, таким образом, разности в $1^1/_2$ линии (3,27 мм), т. е. около $^1/_{16}$ фунта ($^1/_{32}$ кг) на квадратный дюйм (2,615 $см^2$)».

Эта величина показалась мне необычайно малой. У меня было впечатление, что даже самые слабые химические силы очень велики, как это, например, следовало из лекций Гельмгольца о Фарадее.

Так вскоре встал вопрос, нельзя ли непосредственно измерить, хотя бы в простейших случаях, это притяжение воды; кроме того, водный раствор, вероятно, является значительно более простым, чем соединение ⟨соли⟩ с кристаллизационной водой.

Думая лишь об этой проблеме при выходе из лаборатории, я встретил своего коллегу де Вриеса; он как раз в это время занимался опытами с осмотическим давлением и познакомил меня с определениями Пфеффера.

Вы знакомы с показанным здесь аппаратом ⟨рис. 1⟩: ячейка батареи, стенка которой, согласно Траубе, была сделана полупроницаемой, пропитанной раствором ферроцианида меди. Она была проницаема только для

воды, но не для растворенного вещества, например сахара, и позволяла измерять так называемое осмотическое давление. Для однопроцентного раствора сахара оно составляло $^2/_3$ атм.

Это давление было намного большим по сравнению с давлением, измеренным Мичерлихом, и все же между ними обоими существует зависимость. Представим внизу слева раствор сахара, отделенный от воды (внизу справа) полупроницаемой перегородкой. Движение воды происходит тогда влево в «паровую ячейку» с давлением, наблюдавшимся Мичерлихом, и в воду с давлением, наблюдавшимся Пфеффером.

На этой зависимости можно даже основать вычисление. Сила, действующая в опытах Мичерлиха, так мала потому, что она действует на разреженный пар, а сила, действующая в опытах Пфеффера, так велика потому, что она относится к конденсированной воде, следовательно, сила (по опытам Пфеффера): сила (по опытам Мичерлиха) $= 1000 : \frac{p}{760} \times \times 0{,}08956 \frac{18}{2}\left(1 + \frac{1}{273} t\right)$. Следовательно, сила, действующая в опытах Пфеффера, вычисляется из уменьшения давления пара ⟨табл. 1⟩.

⟨Таблица 1⟩

| Температура, °С | Осмотическае давление | 0,00239$T$ |
|---|---|---|
| 6,8 | 0,664 | 0,668 |
| 15,5 | 0,684 | 0,689 |
| 22 | 0,721 | 0,704 |
| 32 | 0,716 | 0,728 |
| 36 | 0,746 | 0,737 |

⟨Таблица 2⟩

| Вещество | Температура, °С | Давление, атм |
|---|---|---|
| $SO_4Na_2 \cdot 10H_2O$ | 9 | 600 |
| $SO_4Fe \cdot 7H_2O$ | 23 | 510 |
| $SO_4Fe \cdot 7H_2O$ | 65 | 245 |
| $SO_4Cu \cdot 5H_2O$ | 50 | 1100 |
| $SO_4Cu \cdot 3H_2O$ | — | 1730 |

Однако приведенная выше пропорциональность не является вполне строгой. Точная формула получается в том случае, если работа, которую может произвести притяжение воды, берется за основу. Эта величина не зависит от того, будет ли взята вода как таковая или будет переведена в виде пара, так получается отношение (на 18 кг $H_2O$)

$$2T \ln (p_W/p_1) \frac{1}{423} PV,$$

где $p_W$ и $p_1$ — соответственно давление насыщенного пара воды и раствора; $P$ — осмотическое давление, кг/м$^2$; $V$ — объем 18 кг воды, м$^3$.

Эта формула очень точно соответствует результатам, полученным Пфеффером. Ее можно ⟨также⟩ использовать для определения давления, только если $p_1$ известно. Тем самым решается вопрос Мичерлиха о силе притяжения кристаллизационной воды. Очевидно, эта сила для воды соответствует такой же силе притяжения в растворе с одинаковым максимальным давлением пара ⟨табл. 2⟩.

Например, если надлежащим образом посредством давления воспрепятствовать $SO_4Na_2$ поглощать свою воду приблизительно как в аппарате Пфеффера, то для этого при 9° достаточно и необходимо 600 атм.

Теперь мы должны вернуться от изучения Мичерлихом проблемы химического сродства к анализу разбавленных растворов. Там, где речь идет о связывании кристаллизационной воды, по-видимому, должны рассматриваться очень большие концентрации веществ. Если я до сих пор утруждал ваше внимание некоторыми положениями, опубликованными в моих «Etudes de dynamique chimique», то теперь речь идет об одной работе, которая появилась в «Archives Neêrlandaises». Там говорилось о доказательстве моего уравнения

$$d \ln K/dt = q/2T^2,$$

которое находило себе частное применение и в моих «Etudes...». Это уравнение здесь лишь упомянуто, поскольку главной задачей я считал показ приложимости уравнения к разбавленным газообразным системам, используя обратимые круговые процессы. Теперь я мог бы проверить приложимость его также и к разбавленным растворам. Я заметил, что все обратимые превращения с полупроницаемой перегородкой, которые в случае газов так существенно облегчают применение термодинамики, также выполнимы для растворов, как легко заметить на рис. 2.

Появился просвет, и сразу же возник необходимый результат, что осмотическое давление для разбавленных растворов, полностью соответствующее газовому давлению, должно изменяться с температурой, следовательно, в соответствии с законом Гей-Люссака. Непосредственное сравнение является самым простым. Слева (⟨см.⟩ рис. 2) представлен круговой процесс для газов: при $T$ — сообщенная теплота, которая для разбавленных газов соответствует только внешней работе $P\Delta V$, при понижении температуры на $dT$ она представляет работу, выражаемую как $VdP$. Справа — осмотическое давление $P_0$, выбранное равным $P$; цилиндр полупроницаем и погружен в воду. Увеличение объема вновь будет равным $\Delta V$. Тогда соответствует сообщенная теплота (для разбавленного раствора, где теплота разбавления равна нулю) также только внешней работе $P\Delta V$. Но при этом то же самое уменьшение температуры $dT$ должно отвечать такой же работе $VdP_0$, следовательно, $dP_0 = dP$. Попутно следует заметить, что такого рода круговые процессы математически выражаются очень просто в двух случаях. В первом, если $V$ так велико, что $\Delta V$ не вызывает существенного изменения давления. Во втором, $dP$ настолько мало по сравнению с $\Delta V$, что можно не принимать во внимание хода адиабаты.

Этот результат, закон Гей-Люссака для разбавленных растворов, находился в полном согласии с имеющимися количественными результатами, хотя нельзя утверждать, что этих данных достаточно для доказательства. Рассмотрение одной из предыдущих таблиц ⟨см. табл. 2⟩, в которой приведены данные Пфеффера, изучавшего свойства однопроцентного раствора сахара, подтверждает оба эти соображения.

Но затем тотчас следует добавить вторую зависимость, к установлению которой уже был близок Пфеффер: осмотическое давление у разбавленных растворов пропорционально их концентрации, т. е. наряду с законом Гей-Люссака она включает и закон Бойля.

Отсюда следует известное математическое выражение обоих законов:

$$PV = RT.$$

Так я смог доказать правильность предложенной термодинамической формулы, и моя цель была достигнута.

Когда же далее дело дошло до вычисления $R$, обнаружилось нечто совсем неожиданное. Эта величина известна для газов. Так, если молекулярное количество, например, берется в килограммах, то, согласно Авогадро, $R$ является постоянной и соответствует примерно 846, если $P$

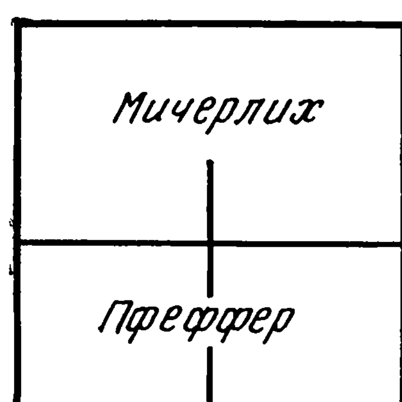
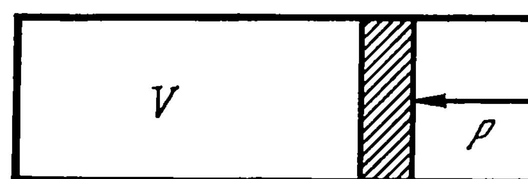
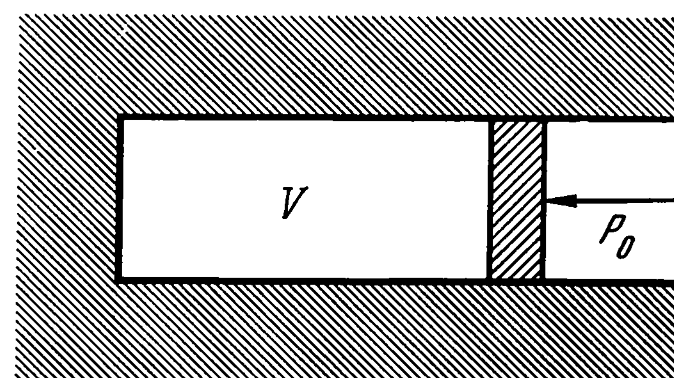
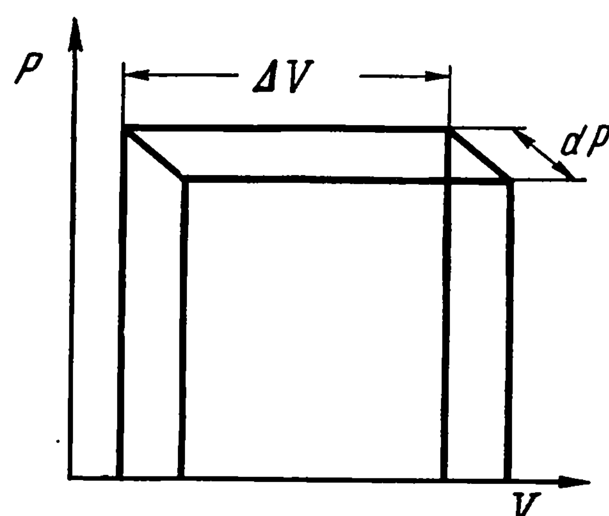



Рис. 1



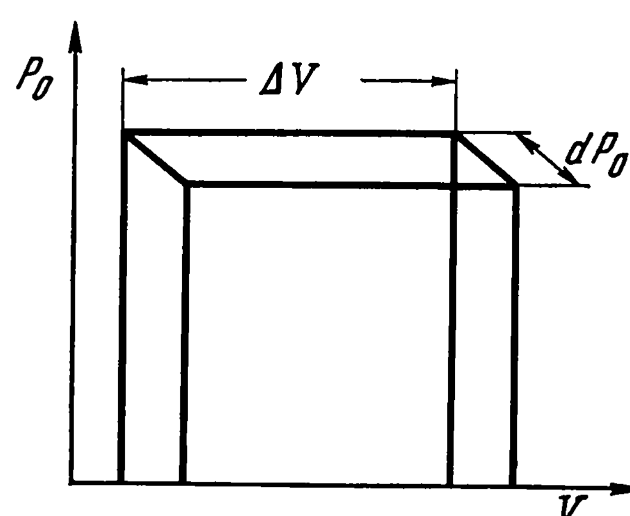




Рис. 2

выражалось в кг/м$^2$, а $V$ — в м$^3$. Но если мы теперь введем упомянутую выше полученную, например, Пфеффером величину 0,664 атм при 6,8° для однопроцентного ⟨раствора⟩ сахара, то получим

$$P = 0{,}664 \times 10333, \quad V = 34{,}2, \quad T = 279{,}8,$$

следовательно, $R = 840$.

Вначале я видел в этом случайность, однако не мог не задуматься над объяснением физического смысла этого соответствия, по меньшей мере для растворов сахара: равенство обоих значений $R$ для газа и раствора означает не что иное, как равенство осмотического давления, производимого раствором сахара, с давлением, которое сахар производил бы при той же концентрации и температуре в газообразном состоянии. Это и есть приложение закона Авогадро по крайней мере для растворов сахара, путем замены газового давления осмотическим.

## II. ТЕОРИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Хотя казавшийся вначале случайным упомянутый выше результат поразителен — равенство осмотического и газового давлений при одинаковой молекулярной концентрации и температуре, оказалось, что он встречается при исследованиях довольно часто. Это равенство оказалось связанным со столь многими уже известными и затем вновь найденными закономерностями, что едва ли можно было бы и впредь думать о случайности.

Прежде всего де Вриесу удалось с большим успехом провести на основе использованного закона Авогадро определение молекулярного веса в растворах. Это касается рафинозы, которой Луазо-Шейблер приписывал формулу $C_{18}$, а Бертло — $C_{24}$. Для окончательного решения он сравнил вес рафинозы с сахаром. При этом были приготовлены так называемые изотонические растворы обоих веществ, т. е. оба раствора с одинаковым осмотическим давлением. Сравнение производилось весьма своеобразным способом с привлечением растительной ячейки, внутренность которой была заполнена эластическим так называемым протопластом; мембрана этого протопласта полупроницаема, и погруженный в растворы с большим осмотическим давлением протопласт, не содержащий целлюлозы, сжимается, т. е. наступает так называемый плазмолиз. Если же, однако, раствор имеет меньшее осмотическое давление, чем содержимое протопласта, то последний заполняет ячейку, как и раньше.

Пограничные явления отмечаются теперь для растворов сахара и рафинозы и таким образом доказывается изотония у обоих растворов. Затем остается только использовать соотношение между количествами веществ, содержащихся в равных объемах, для определения молекулярного веса, как у газов, и состав рафинозы получается $C_{18}$.

Этот вывод впоследствии полностью подтвердился при расщеплении рафинозы на одинаковые количества трех сахаров с ⟨содержанием⟩ $C_6$, а именно глюкозы, галактозы и левулезы.

Обратимся теперь к связанным с этим закономерностям.

П р е ж д е в с е г о — п о н и ж е н и е д а в л е н и я п а р а. Если мы представим себе, в соответствии с положениями Аррениуса, осмотическое равновесие с 1%-ным раствором высотой столба $H$ (рис. 3), то, очевидно, осмотическое давление $P$ отвечает высоте столба $H$ для раствора, а понижение давления пара отвечает величине $H$ для пара. Совершенно так же, как и раньше, мы получим теперь для любого растворителя ⟨отношение⟩

$$\text{Понижение давления пара: осмотическое давление} = 0{,}08956\,\frac{M}{2}\,\frac{\text{давление пара}}{760} : 1000\,S,$$

где $S$ — удельный вес растворителя, $M$ — молекулярный вес его в виде пара. Если осмотическое давление равно газовому давлению, то оно при

сравнении с водородом будет

$$\frac{10S}{0,8956m/2}\cdot 760,$$

для 1%-ного раствора вещества с молекулярным весом $m$, следовательно,

$$\frac{\text{Понижение давление пара}}{\text{Давление пара}}\,m = 0{,}01\,M,$$

но это ведь не что иное, как известный закон Рауля, который гласит, что молекулярное относительное понижение давления пара равно 1/100 молекулярного веса растворителя.

Заметим, что здесь, как всегда, когда речь идет о «разбавленных» растворах, существует лишь один ограничительный закон. Только для бесконечно большого разбавления растворов можно ожидать точных результатов и, следовательно, в строгой форме зависимость можно представить следующим образом:

$$dp/pdm = M.$$

Табл. ⟨3⟩ содержит результаты, полученные для довольно разбавленных растворов.

В о в т о р у ю о ч е р е д ь — п о в ы ш е н и е т о ч к и к и п е н и я. Проведем часть кривой давления для жидкости и раствора (рис. 4).

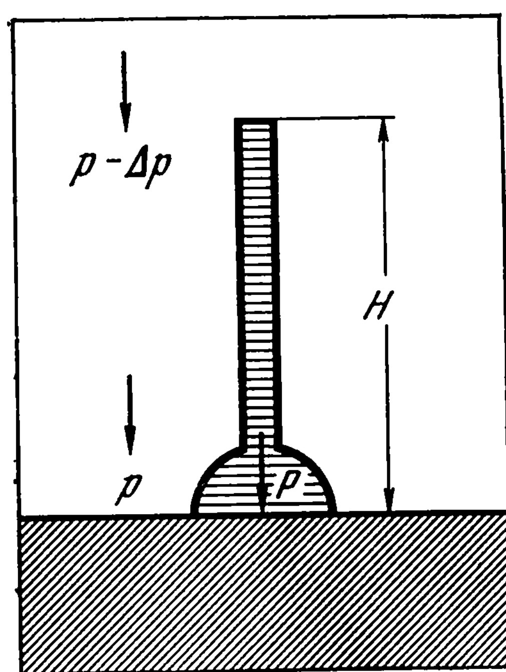



Рис. 3

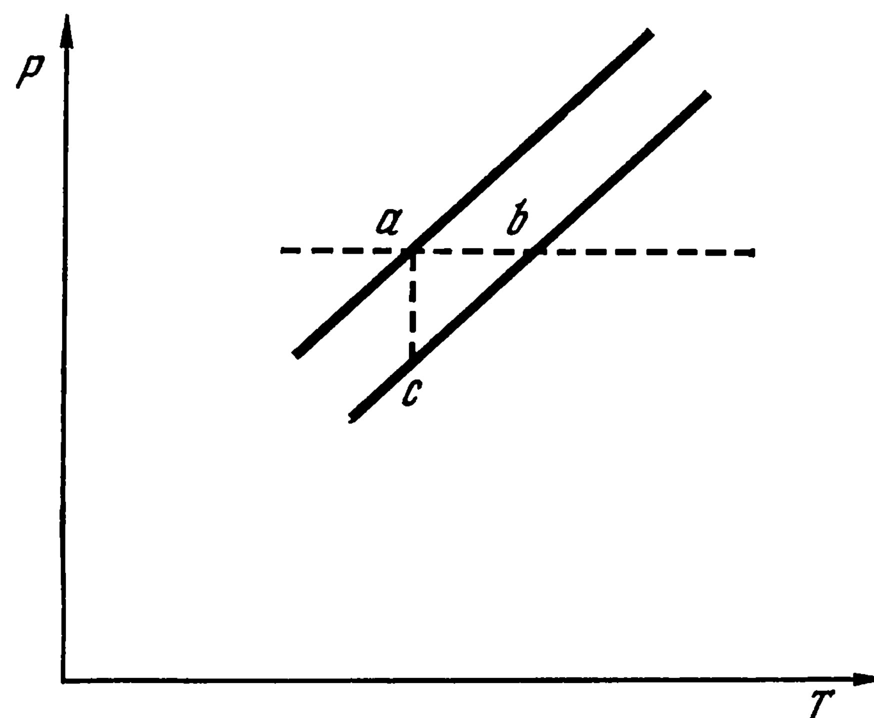



Рис. 4

Горизонтальная линия $ab$ соответствует атмосферному давлению..., где $a$ — точка кипения жидкости, $b$ — точка кипения раствора, $ab$ — повышение точки кипения ($dT$), $ac$ — понижение давления пара ($dp$). Тогда получается известное уравнение

$$d\ln p/dT = q/2T^2,$$

где $q$ — скрытая теплота образования пара (на 1 кг-молекулу).

При введении в рассмотренное выше уравнение Рауля ⟨величины⟩

$$\frac{\Delta p}{p} m = 0{,}01\,M$$

получается ⟨выражение⟩

$$m\Delta T = \frac{0{,}02T^2}{q/M} = \frac{0{,}02T^2}{W} \left(\text{или строго } m\frac{dt}{dm} = \frac{2T^2}{W}\right),$$

т. е. имеем ⟨уже⟩ известное отношение Вант-Гоффа—Бекмана—Аррениуса для молекулярного повышения точки кипения, которое снова подтверждается данными, приведенными в следующей таблице ($W$ — скрытая теплота парообразования на 1 кг) ⟨табл. 4⟩.

⟨Таблица 3⟩

| Формула ⟨вещества⟩ | $M$ | Относительное молекулярное понижение давления пара |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 18 | 0,185 |
| $PCl_3$ | 138 | 1,49 |
| $CS_2$ | 76 | 0,8 |
| $CCl_4$ | 154 | 1,62 |
| $CHCl_3$ | 120 | 1,3 |
| $C_5H_{10}$ | 70 | 0,74 |
| $C_6H_6$ | 78 | 0,83 |
| $ICH_3$ | 142 | 1,49 |
| $CH_4O$ | 32 | 0,33 |
| $C_4H_{10}O$ | 74 | 0,71 |
| Hg | 200 | 2 |

⟨Таблица 4⟩

| Вещество | $0{,}02T^2/W$ | Данные Бекмана |
|---|---|---|
| $CHCl_3$ | 36,6 | 37—39 |
| $CS_2$ | 23,7 | 23—25 |
| $C_2H_4O_2$ | 25,3 | 25—26 |
| $C_2H_6O$ | 11,5 | 11—13 |
| $C_2H_3O_2C_2H_5$ | 26,1 | 27 |
| $(C_2H_5)_2O$ | 21,1 | 20—22 |
| $H_2O$ | 5,2 | 5—5,6 |
| $(CH_3)_2CO$ | 16,7 | 16—17 |

Наконец, понижение точки замерзания, как известно, выражает молекулярное понижение точки замерзания. Это было мной подтверждено с помощью так называемых чисел Рауля в одной из

⟨Таблица 5⟩

| Вещество | W | $T$ | $0{,}02T^2/W$ | Данные Рауля |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 79 | 273+0 | 19 | 28,5 |
| $C_2H_4O_2$ | 43 | 273+17 | 39 | 38,6 |
| $CH_2O$ | 56 | 273+9 | 28 | 27,7 |
| $C_6H_6$ | 29 | 273+5 | 53 | 50 |
| $C_6H_5NO_2$ | 22 | 273+5 | 70 | 70,7 |

работ, переданных Шведской академии наук ⟨табл. 5⟩. Там я сначала описывал закон Авогадро для растворов «как любопытное свойство разбавленных растворов».

Предосторожности ради я тогда не только говорил о «любопытном свойстве», но сначала попросил Петтерссона проверить скрытую теплоту плавления бромэтилена, предсказанную мной из данных Рауля равной 13. Только после найденного им подтверждения последовала моя публикация.

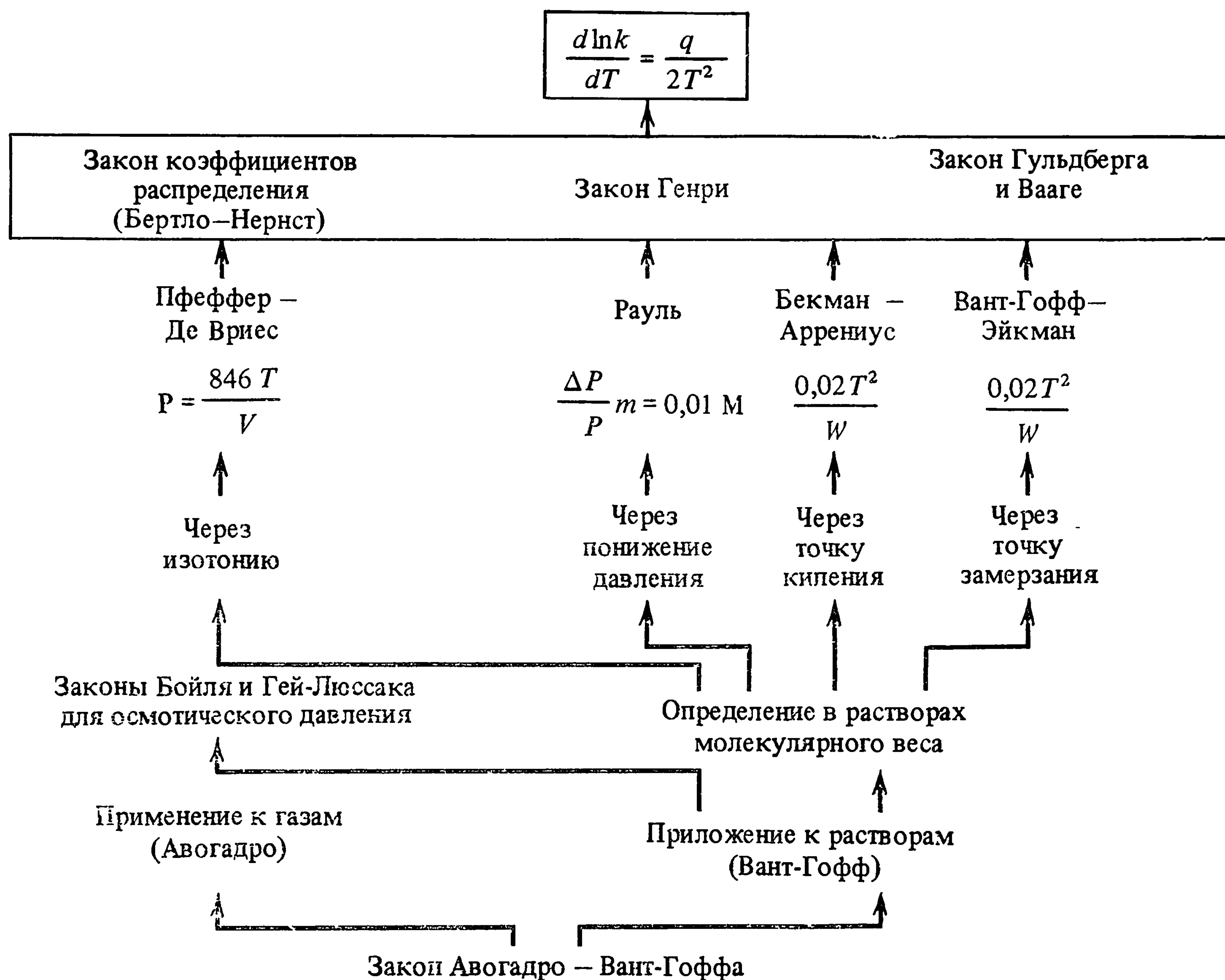



**Рис.** 5

В дальнейшем такое подтверждение было проведено в более широком масштабе ⟨многими учеными⟩, особенно Эйкманом.

Приводимая табл. ⟨6⟩ содержит вычисленные и найденные значения скрытых теплот.

Из-за недостатка времени для дальнейшего исследования всех других закономерностей, связанных с основным предположением, что $R = 846$, приходится ограничиться рассмотрением данных, представленных в виде ⟨своеобразной⟩ таблицы ⟨(рис. 5)⟩.

## III. ОТКЛОНЕНИЯ

Можно ли возникшую до этого общую картину рассматривать как теорию растворов?

В основном нет. Здесь речь идет скорее о необходимой связи как очень старых, так и совершенно новых результатов опытов и закономерностей. И я полагаю, что едва ли против этой связи можно высказать серьезные возражения.

Совсем не обязательно выбирать ⟨лишь⟩ осмотическое давление для интерпретации полученных результатов. Все сказанное выше можно также хорошо вывести из закона Генри или закона Рауля.

Но «осмотический закон» дает такое убедительное и простое выражение всего поведения ⟨растворов, что⟩ и его физический смысл легко выразить словами и изобразить графически.

⟨Таблица 6⟩

| Вещество | *W* вычисленное | *W* найденное | Вещество | *W* вычисленное | W найденное |
|---|---|---|---|---|---|
| Лауриновая кислота | 44 | 45 | Тимол | 27 | 28 |
| Нафталин | 36 | 36 | Уретан | 41 | 41 |
| Фенол | 25 | 26 | $N_2O_4$ | 33 | 34 |
| *n*-Толуидин | 39 | 39 | $ICl_\alpha$ | 16 | 16 |
| Дифениламин | 21 | 24 | $ICl_\beta$ | 14 | 14 |
| Нафтиламин | 20 | 26 | Hg | 2,8 | 2—3 |
| Дифенил | 28 | 29 | Sn | 13 | 14—17 |
| Азобензол | 29 | 29 | | | |

Когда какое-либо растворенное вещество находится в условиях, в которых оно стремится с помощью диффузии занять большой объем, то при данной температуре давление, которое этому препятствует, зависит только от числа молекул и не зависит от их природы и растворителя.

Но где же тогда начинается теория растворов? На мой взгляд, там, где отклонения пытаются объяснить как проявления вторичной природы.

Тогда, очевидно, подобные отклонения проявляются в несовпадении всех закономерностей, взаимосвязанных с описанными выше (например, ненормальная величина осмотического давления, отклонение от закона Генри, неожиданное понижение точки замерзания и т. п.).

Если я теперь, следовательно, перейду к самой теории растворов, то необходимо будет кратко напомнить, каким образом пытались истолковать эти отклонения и какой получился результат.

Одно необходимо при этом не забывать: наблюдавшиеся закономерности, если они вообще справедливы, претендуют лишь на то, чтобы охарактеризовать свойства растворов при большом разбавлении. Следователь-

но, они являются ограничительными законами, так же как и законы Бойля, Гей-Люссака и Авогадро.

Но даже при сильном разбавлении, как известно, существуют отклонения: некоторые величины понижения точки замерзания непредполагаемо малы, другие — неожиданно велики.

Эти отклонения, однако, не так далеко заходят, чтобы исчезали основные признаки растворов. Лучше всего такое предположение доказывается тем, что Рауль ⟨еще⟩ задолго до появления теории растворов всегда обозначал вычисленные с отклонениями величины как «нормальные».

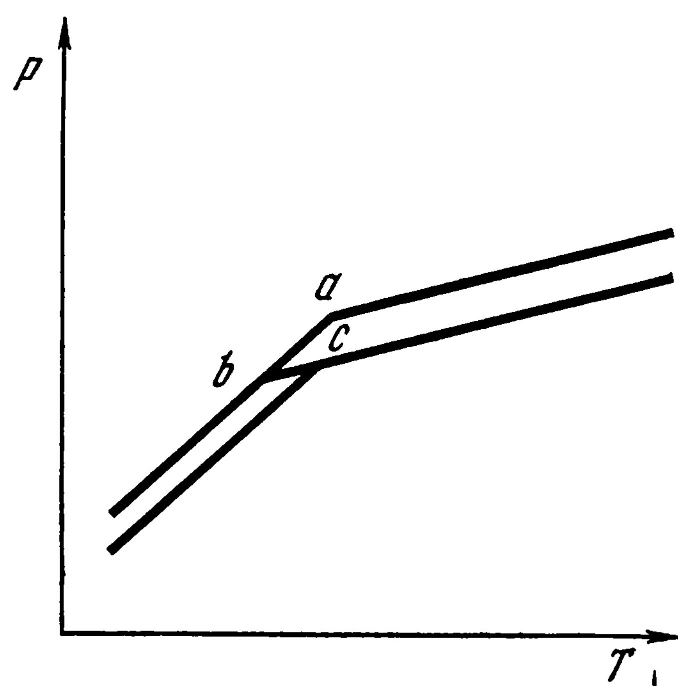



Рис. 6

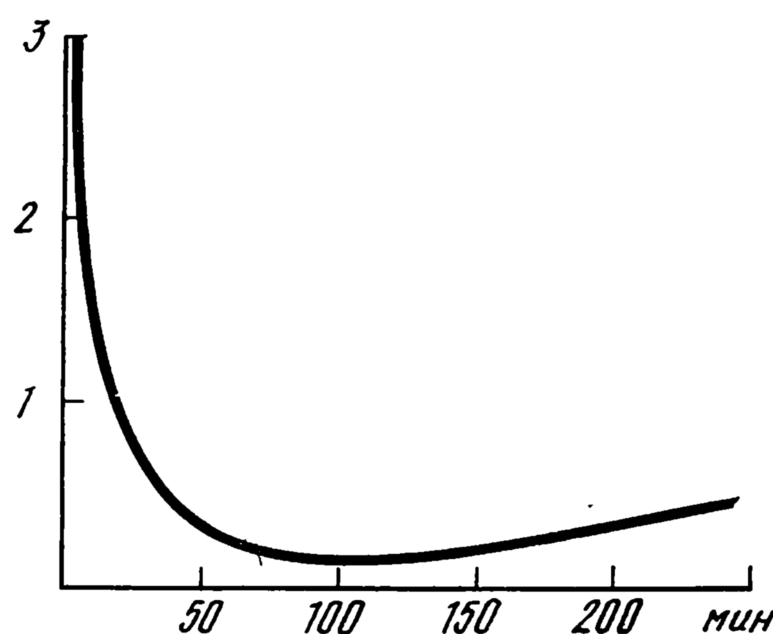



Рис. 7

Более низкие значения понижения точки замерзания, а следовательно, и более низкие значения осмотического давления объясняются двумя причинами. В первом случае обнаруживаются величины, которые, по-видимому, составляют лишь половину от ⟨предполагавшегося⟩ нормального значения. Такие величины обнаруживаются при изучении веществ, содержащих гидроксильные группы,— спиртов и кислот в бензольном растворе.

Сейчас эти отклонения объясняются образованием двойных молекул. Такое объяснение нашло свое подтверждение: подобные растворы часто при разбавлении показывали нормальные значения ⟨осмотического давления⟩, понижения точки замерзания и т. п., словно в них происходила диссоциация двойных молекул.

Но, кроме того, уже давно было известно, что некоторые кислоты, например муравьиная и уксусная, даже в газообразном состоянии обнаруживают свойства двойных молекул.

Наконец, и что, пожалуй, самое главное, совсем недавно Рамзай и Шильдс пришли к выводу, что спирты и кислоты, показывая описанные выше отклонения, в противоположность углеводородам имеют полимолекулярное строение. У меня есть основания полагать, что если бы Рамзай несколько изменил свой метод вычисления ⟨характеристик⟩, он смог бы достигнуть еще большего приближения ⟨результатов⟩.

Однако имеется еще другой случай, когда обнаруживаются ⟨необычно⟩ низкие значения уменьшения точки замерзания, которые не могут быть объяснены существованием в этих растворах полимолекул уже хотя бы потому, что не наблюдается разделения пополам этих молекул. Более того, часто обнаруживается даже повышение точки замерзания, как у мышьяка в олове, нафтола в нафталине, карбазола в фенантрене.

Мне казалось, что здесь возможно совместное вымораживание. Пусть на рис. 6 давление пара для льда и воды лежит далеко от точки замерзания, тогда если точка замерзания дана — $a$, то, если, давление пара раствора оказывается на рисунке, $b$ будет точкой замерзания этого раствора. Если теперь, однако, также лед в состоянии поглощать какое-то количество растворенного вещества, то и его давление пара также понижается и точка замерзания соответственно повышается до $c$ и может даже уйти направо от $a$.

Фактически эксперимент неоднократно подтверждал и это допущение: такое изменение давления пара и точки застывания раствора наблюдали при растворении свинца, кадмия, олова и золота в ртути (Тамман), тиофена в бензоле, сурьмы в олове, нафтола в нафталине (ван Билерт), индола в нафталине (Кюстер), карбазола в антрацене (Ферратини и Гарелли). По представлениям этих авторов, ⟨даже⟩ незначительное понижение точки замерзания кажется простым способом определения строения веществ; совместная кристаллизация очень часто указывает на сходство ⟨их⟩ строения. Вероятно, таким способом, например, было показано, что в составе никотина нет производного дипиридила, что также нашли Пиннер и Блау.

*Наконец, ненормально большое понижение точки замерзания.* Мы еще раз вернемся к изучению осмотического давления, проводившемуся де Вриесом, к так называемым изотоническим коэффициентам. Они получаются при сравнении ⟨свойств⟩ изотонических растворов и выражают относительную осмотическую силу в растворах, которые в одинаковых объемах содержат одинаковое количество соответствующих молекул.

Эти так называемые изотонические коэффициенты, которые в столь многих физиологических опытах обнаруживаются как несомненно важные факторы, должны, согласно теории, равняться единице. Поэтому они были в высшей степени опасны для развития теории растворов, и потому в работе, представленной мной Шведской академии наук, я воздержался от их использования. Я всегда лишь вскользь упоминал об этом удивительном, часто обнаруживаемом свойстве растворенного вещества.

С той поры положение вещей, как известно, изменилось. Аррениус указал, что только растворы, обладающие электропроводностью, обнаруживают ненормально высокие значения ⟨понижения точки замерзания⟩. Теперь приводятся многочисленные основания для объяснения этих ненормальных величин существованием в растворе молекул, распадающихся на ионы. Я предложил цифровые данные, которые здесь собраны, они получены для наиболее не проверенных случаев, и Вы видите, что уже действительно достигнуто таким способом ⟨(табл. 7)⟩.

Соответствует ли это допущение электролитической диссоциации действительному положению вещей? Я собираюсь высказать здесь свое мнение по этому вопросу, я прошу вас еще немного подождать, чтобы уточнить, что происходит в ограниченной, но весьма важной области омыления органических соединений.

Прежде всего это были исследования скорости реакции при омылении с помощью оснований, чем в 1883 г. я занимался с Райхером. Мы провели омыление сложного эфира и по возможности точно проследили протекание реакции. Вначале мы брали едкий натр и едкий кали, а потом начали использовать известь. Вскоре мы пришли к мысли, что в последнем случае ход реакции будет несколько иным; приведем соответствующие уравнения:



$$KOH + CH_3CO_2C_2H_5 = CH_3CO_2K + C_2H_5OH,$$



$$CaO_2H_2 + 2CH_3CO_2C_2H_5 = (CH_3CO_2)_2Ca + 2C_2H_5OH.$$

В последнем случае можно было ожидать пропорциональности скорости реакции квадрату концентрации сложного эфира; пропорциональность скорости концентрации эфира предполагалась ⟨и⟩ в первом случае. Мы

⟨Таблица 7⟩

| Вещество | Изот⟨онический⟩ коэфф⟨ициент⟩ ⟨$D$⟩, найденный | $D°$, вычислен из значений электропроводности | Вещество | Изот⟨онический⟩ коэфф⟨ициент⟩ ⟨$D$⟩, найденный | $D°$, вычислен из значений электропроводности |
|---|---|---|---|---|---|
| KCl | 1,81 | 1,85 | $MgSO_4$ | 1,2—1,4 | 1,35 |
| $NH_4Cl$ | 1,82 | 1,84 | $FeCy_6K_4$ | 3,09 | 3,07 |
| $Ca(NO_3)_2$ | 2,48 | 2,46 | $Co_2Cy_{12}K_6$ | 6,02 | 5,93 |
| LiCl | 1,92 | 1,84 | Рвотный камень | 1,2 | 1,37 |
| $MgCl_2$ | 2,8—2,3 | 2,48 | Сегнетовая соль | 2,47 | 2,39 |

же обнаружили в обоих случаях, напротив, почти одинаковую скорость: с едким кали ⟨скорость составляла⟩ 2,298, с известью — 2,285.

Этот поразительный тогда для меня факт сразу же нашел свое объяснение в следующем рассуждении. Реакция, согласно ⟨положениям⟩ теории электролитической диссоциации, обусловлена в обоих случаях гидроксилом и, таким образом, может быть схематически представлена:



$$OH + CH_3CO_2C_2H_5 = CH_3CO_2 + C_2H_5OH.$$

Подтверждение этого механизма было получено в результате опытов Оствальда. Последний показал, что сильно разбавленные кислоты также обусловливают одинаковую скорость омыления. Объяснение этому мы находим в действии в кислоте иона H.

Совсем недавно благодаря исследованиям Виса в моей лаборатории было изучено омыление с помощью воды. Эти опыты представляют сейчас особый интерес в связи с вопросом, действительно ли вода, которая, как известно, может производить слабое омыление, обязана этим содержащимся в ней в ничтожном количестве ионам OH и H[8].

Однако дело обстоит здесь как экспериментально, так и теоретически несколько сложнее.

Как видно из эксперимента, омыляющее действие воды сразу же после начала омыления нарушается действием образующейся кислоты; следовательно, действие воды можно было бы измерить только в самом начале омыления.

Теоретически следует учитывать взаимное действие комбинаций H- и OH-ионов и снова увеличение первых ⟨ионов⟩ при образовании кислоты.

Для эксперимента берут раствор с нормальностью 0,00005. Исследование проводилось с помощью наиболее хорошо разработанного в наши дни количественного способа определения кислоты в чрезвычайно разбавленном растворе — электропроводности.

Что же происходит при реакции?

H- и OH-ионы в воде омыляются: образуется кислота, которая вследствие электролитического распада отщепляет H-ионы. Однако равновесие, которое существует, с одной стороны, между H и OH и $H_2O$ — с другой:



$$H + OH \rightleftarrows H_2O,$$

обусловливает связывание гидроксильных ионов при появлении новых H-ионов.

Но гидроксильные ионы омыляются так же сильно и даже, как это доказывает скорость действия основания, в 1400 раз сильнее, чем H-ионы.

Итак, происходит ⟨вначале⟩ уменьшение скорости, а затем ее увеличение за счет постоянного образования количества кислоты, другими словами, должна наступить минимальная скорость.

Математически мы имеем

$$\text{Скорость} = kC\,(C_{\text{H}} + 1400C_{\text{OH}}),$$

где $C$ — концентрация сложного эфира, $C_{\text{H}}$ и $C_{\text{OH}}$ — концентрации ионов; следовательно, также

$$C_{\text{H}}C_{\text{OH}} = k,$$

изменение скорости

$$dC_{\text{H}} + 1400\,dC_{\text{OH}},$$

минимальная скорость

$$dC_{\text{H}} = -1400\,dC_{\text{OH}}$$

и

$$C_{\text{OH}}\,dC_{\text{H}} = -C_{\text{H}}dC_{\text{OH}},$$

откуда

$$C_{OH} = C_H/1400.$$

Итак, минимум наступает тогда, когда имеется 1400 Н-ионов наряду с одним ОН-ионом. Графически это примерно показано на рис. ⟨7⟩. Начальная скорость спустя примерно два часа должна уменьшиться на 1/20.

После того как был получен результат этого вычисления, оказалось, что в двух уже проведенных сериях опытов наблюдались минимальные скорости. Для более точного исследования минимальной скорости ⟨диссоциации воды⟩ была поставлена, с возможно большей предосторожностью, третья серия опытов. Скорость ⟨диссоциации воды⟩ оказалась в ⟨одно⟩-нормальном растворе сложного эфира равной $0{,}071 \cdot 10^{-6}$ в минуту. Соответственно $0{,}12 \cdot 10^{-6}$ грамм-молекул воды диссоциируют в литре ⟨раствора⟩ в минуту.

Этот результат приобрел теперь важное значение, поскольку он хорошо совпадает с результатами опытов других авторов. Оствальд незадолго до этого другим путем определил различные значения скорости диссоциации воды (от 0,74 до $0{,}27) \cdot 10^{-6}$. Из найденных Кольраушем значений электропроводности Оствальд нашел скорость диссоциации воды равной $0{,}6 \cdot 10^{-6}$.

Аррениус и Шильдс определили эту величину равной $0{,}11 \cdot 10^{-6}$, а Бредиг нашел ее близкой к $0{,}6 \cdot 10^{-6}$.

Доказана ли этим теория электролитической диссоциации? Пожалуй, ни в коей мере. Однако она совершенно неожиданно принесла большую пользу при изучении ⟨особенностей протекания⟩ омыления [9].

---

# 3

# ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ[1]

## Нобелевская речь

Несмотря на то что исследования, о которых я собираюсь говорить, были выполнены 15 лет назад, я начну с описания ранее полученных результатов — тех, которые, по существу, послужили основой моих собственных работ. Речь идет об исследованиях, которые посвящены экспериментальному определению осмотического давления.

Что представляет собой осмотическое давление? Когда раствор, например, сахара в воде отделяется от чистого растворителя — в этом случае от воды — при помощи мембраны, которая пропускает сквозь себя воду, но не сахар, то вода прокладывает себе путь сквозь мембрану в раствор.

Естественно, что этот процесс приводит к возрастанию давления с той стороны мембраны, на которую проникает вода, т. е. со стороны раствора.

Это давление и есть осмотическое давление.

Именно благодаря осмотическому давлению сок дуба поднимается к самым верхним веткам. Существование этого давления было известно еще в начале XIX в., однако только почти 20 лет назад это явление стало объектом точных измерений. Осмотическое давление было впервые определено в 1877 г. ботаником Пфеффером при помощи мембраны, удовлетворяющей следующим трем условиям: она была проницаема для воды, непроницаема для сахара и противостояла отнюдь не слабому давлению, действующему на нее.

И действительно, осмотические силы оказались неожиданно большими: в 1%-ном растворе сахара они достигают не менее чем $^2/_3$ атм.

Таким образом, Пфеффер определил осмотическое давление, однако оказался не в состоянии выяснить взаимосвязь между его величиной и концентрацией раствора, его температурой и т. д. Он поставил эту задачу перед известным физиком Клаузисом из Бонна, но и этому ученому не удалось найти какие-либо закономерности. Результаты Пфеффера поэтому оставались в специальной ботанической статье и, таким образом, не привлекли внимания ученых других областей знаний.

Важность решения рассматриваемой проблемы становится очевидной, если вспомнить исключительную роль, которую играет осмотическое давление в жизни растений и животных. Действительно, мембраны клетки пропускают воду, но не вещества, растворенные в клеточной жидкости. Поэтому в клетках может возникать осмотическое давление. На значение осмотического давления для жизни растений, в частности, обратил внимание ботаник Хюго де Вриес: подобное давление должно существовать в клетках растений, иначе они будут высыхать; другими словами, оно необходимо для роста.

Таким образом, растения высыхают, не только когда теряют воду путем ее испарения, но и в тех случаях, когда они окружены водным раствором обычной соли, хлорида калия, хлорида магния, сахара или других веществ, и этот раствор характеризуется более высоким осмотическим давлением. В то же время растения не увядают, если осмотическое давление раствора ниже. Критическая точка может быть с высокой точностью определена с помощью микроскопа, и именно таким путем де Вриес нашел метод расчета концентрации раствора, имеющего одинаковое осмотическое давление с осмотическим давлением клеток растения, т. е. раствора, «изотонического» с ними.

Дондерс и Гамбургер вслед за этим установили, что не меньшую роль осмотическое давление играет в жизни животных. Жизнь высокоорганизованного животного поддерживается или угасает в зависимости от количества в крови эритроцитов. Последние представляют собой клетки, которые по отношению к осмотическому давлению жидкости, окружающей их, ведут себя так же, как клетки растения, т. е. если внешнее осмотическое давление слишком велико, то имеет место процесс, подобный увяда-

нию. Вместе с тем весьма характерно, что растворы, изотонические в этом отношении, являлись также изотоническими для клетки растения.

Наконец, осмотическое давление имеет весьма важное значение в химии, так как наряду с другими явлениями оно может быть непосредственно связано с химическим сродством. Например, можно представить, что природный гипс, имеющий формулу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, связывает кристаллизационную воду почти таким же образом, как клетка растения удерживает воду внутри себя, а сила, с которой удерживается вода в гипсе, может быть измерена так же, как де Вриес определил осмотическую силу клеток. Если кусок прозрачного селенита помещать последовательно в водные растворы какого-либо вещества возрастающей концентрации, то в конце концов может наступить момент, когда гипс больше не будет удерживать свою воду, а отдаст ее в раствор с большим осмотическим давлением: «он увядает». Сила, с которой гипс связывает свою воду, может быть поэтому измерена прямо из осмотического давления.

На этом можно закончить описание ранее проведенных исследований.

При последующем изучении явлений в указанной области был открыт закон, вокруг которого сосредоточилась работа, удостоенная настоящей премии.

Было установлено, что в достаточно разбавленных растворах осмотическое давление эквивалентно давлению газа, т. е. давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если его рассматривать как газ. В какой-то степени это очевидно. Если представить, что давление газа $P$ является результатом давления молекул и их столкновений со стенками (рис. 1), то подобным же образом можно представить, что осмотическое давление $p$ является результатом столкновения растворенных молекул с полупроницаемой мембраной (рис. 2), окруженной растворителем (на рисунке заштрихованная область).

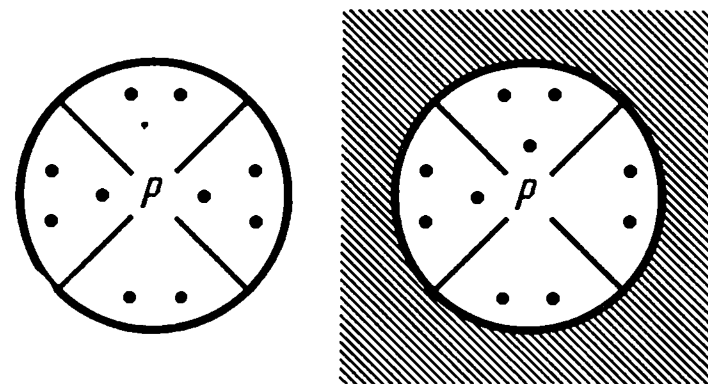



Рис. 1 Рис. 2

Однако независимо от какой-либо гипотетической концепции о причине этого давления было установлено, что при одних и тех же условиях, т. е. при том же числе молекул в том же объеме и при той же температуре, давление также имеет одинаковое значение. Математически это может быть выражено равенством

$$p = P, \qquad (1)$$

т. е. осмотическое давление равно давлению газа. Из этой формулы можно вычислить теоретическое значение, найденное Пфеффером: $^2/_3$ атм для 1%-ного раствора сахара.

Вместе с тем было выяснено, что относительно небольшая группа растворов (все водные) кислот, оснований и солей, которые известны как электролиты, например растворы хлоридов натрия или калия (т. е. большей частью те, которые исследовались в самом начале), представляли со-

бой исключение. Для этих растворов закон неприменим. Их осмотическое давление в $i$ раз больше теоретического значения, в связи с чем для этих исключений некоторое время применялась следующая формула:

$$p = iP. \qquad (2)$$

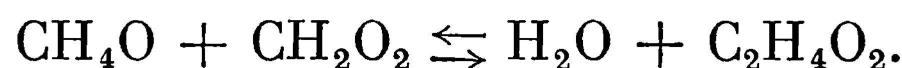
Позже мы вернемся к этому моменту. В случае неэлектролитов данная формула преобразуется в уравнение (1), поскольку для них $i = 1$. Применим теперь основное соотношение и рассмотрим так называемое химическое равновесие. Необходимо различать полные и неполные химические реакции в соответствии с их конечными продуктами. Так, например, после взрыва динамита невозможно обнаружить ни малейшего следа исходного вещества. Эта реакция является полной. В других случаях, однако, реакция прекращается до достижения полного превращения, например в том случае, когда метанол и муравьиная кислота превращаются в воду и метилформиат по уравнению



$$CH_4O + CH_2O_2 = H_2O + C_2H_4O_2.$$

Подобная же формула может быть также составлена для взрыва динамита.

В приведенной реакции образуется не более $^2/_3$ возможного количества всех продуктов правой части уравнения. Причиной этого является то обстоятельство, что в процессе реакции не только имеет место образование метилформиата и воды, но, наоборот, метанол и муравьиная кислота снова образуются из воды и метилформиата. Это может быть отражено в формуле, если вместо знака равенства применить знак обратимой реакции:



$$CH_4O + CH_2O_2 \leftrightarrows H_2O + C_2H_4O_2.$$

Подобные превращения, следовательно, происходят в любом направлении, а конечное состояние называется химическим равновесием.

Законы, управляющие этим химическим равновесием, для случая растворенных веществ могут быть выведены с использованием основных уравнений для осмотического давления.

Первое из них

$$\text{для неэлектролитов } \sum n \lg p = K, \qquad (3а)$$

$$\text{для электролитов } \sum ni \lg p = K \qquad (3б)$$

определяет количество продукта, которое будет образовываться в данном объеме из определенных количеств реагирующих друг с другом веществ при условии, если известна единственная так называемая константа равновесия $K$.

Так как для случая электролитов в формулу входит константа $i$, мы увидим, что эта величина играет важную роль в соответствующих законах равновесия.

Во втором законе

$$dK/dt = W/2T^2 \tag{4}$$

мы имеем дополнительный фактор, влияющий на равновесие, а именно температуру $T$ (так называемую абсолютную температуру). $W$ — количество тепла, выделяющегося во время реакции.

Наконец, в последней формуле

$$K = -A/2T \tag{5}$$

учитывается также количество работы, затрачиваемой во время химической реакции, например в результате взрыва динамита. Причем это количество связано с константами равновесия.

Вслед за этим кратким математическим экскурсом обратимся теперь к некоторым результатам, которые были впоследствии получены при помощи указанных формул.

I. Теперь легко определить молекулярный вес растворенных веществ. Пятнадцать лет назад было можно найти только молекулярные веса газообразных веществ. С помощью осмотического давления стало возможным рассчитать также молекулярные веса растворенных веществ. Однако для определения молекулярных весов подходят не только жидкости. Кроме них, с растворами сравнимы гомогенные смеси, т. е. изоморфные смеси твердых веществ. Поэтому законы осмоса могут быть распространены на твердые вещества. Следовательно, стало возможным определять молекулярные веса не только в газообразном, но также в жидком и твердом агрегатных состояниях. Проблема определения молекулярного веса, таким образом, в некоторой степени решена.

Результаты очень интересны. Распространено мнение, что при переходе из газообразного в жидкое состояние некоторые молекулы газа соединяются, образуя жидкую молекулу, и что молекулы в твердом агрегатном состоянии состоят из еще больших комплексов. В действительности, однако, ситуация весьма проста. Фактически только в исключительных случаях и только в твердом и жидком агрегатных состояниях были обнаружены молекулы, состоящие из двух молекул газа. Пока не найдено какое-либо вещество, которое наверняка представляло бы агрегаты из трех молекул газа.

II. Уравнение (2) оказалось первым критическим моментом в теории. Я бы не имел удовольствия читать эту лекцию, если бы проф. Аррениусу не удалось показать причины имеющих место исключений и возможности преобразования уравнения (2) в (1).

III. Нам нет необходимости более детально рассматривать уравнение (3а). Оно в основном совпадает с законом действия масс, сформулированным двумя норвежскими учеными — Гульдбергом и Вааге, за исключением констант $i$, $n$ ($n$ — число молекул, участвующих в реакции).

IV. Уравнение (4) связывает константу химического равновесия $K$ с количеством тепла $W$, выделяющегося при реакции. Оно, конечно, мо-

жет быть проверено экспериментально и, действительно, было подтверждено опытным путем.

Вывод из этого закона показывает, как химическое равновесие зависит от температуры, а именно каким образом по мере повышения температуры бóльшая часть соединения образуется за счет другого, или наоборот. Это правило может быть сформулировано следующим образом: при низкой температуре можно ожидать большего выхода того продукта, образование которого сопровождается выделением тепла.

Действительно, в большинстве случаев равновесие при обычной температуре настолько сильно смещено в пользу тех продуктов, которые расположены по одну сторону знака равенства в уравнении реакции, что нельзя определить каких-либо следов химических продуктов в другой его части. Примером этому является образование воды из смеси кислорода и водорода, так называемого кислород-водородного газа. При обычной температуре равновесие столь заметно смещено в сторону образования воды, что этот газ вообще не может быть обнаружен. При более высоких температурах равновесие смещено в сторону образования газа; устанавливается измеряемое равновесие между водой, кислородом и водородом. Указанная выше формула, таким образом, охватывает процессы диссоциации, которые изучались Девилем и Депре.

V. Только совсем недавно оказалось возможным экспериментально проверить уравнение (5). Бредиг и Кнюпфер определили $K$ из равновесия, а также химическими методами — работу, затрачиваемую во время реакции.

В заключение — необходимое замечание. В то время как применение осмотических закономерностей оказалось весьма плодотворным в области химии, также полностью была подтверждена фундаментальная роль осмотического давления в жизни животных и растений, что де Вриес и Дондерс подчеркивали еще 15 лет назад. Определение осмотического давления и связанного с ним понижения точки замерзания раствора часто имеет важное значение в физиологии и медицине, например при изучении болезней. Однако необычное открытие, сделанное совсем недавно Лебом, является наиболее существенным по сравнению с другими. Этот ученый изучал проблемы оплодотворения, что исключительно тесно связано с вопросом жизни, и установил, что яйца морского ежа могут развиваться в результате временного действия специфического осмотического давления, вызванного растворами хлорида калия, хлорида магния, сахара и других веществ.

# 4

# О ВОЗРАСТАЮЩЕМ ЗНАЧЕНИИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ [1]

Несомненно, удачный прием употребил тот ⟨ученый⟩ [1*], который уже два века тому назад попытался связать традиционную классификацию отдельных областей химии с характером нахождения тех или иных веществ в окружающем мире, он отделил вещества, встречающиеся лишь в «царстве живых существ», от веществ, находящихся в «безжизненном минеральном царстве», ⟨практически⟩ как органические соединения от неорганических [2].

Это разделение было обосновано и с точки зрения внутреннего развития науки. Задача неорганической химии была относительно проста — объяснить природу химических превращений в «неживой» материи. На долю органической химии выпала гораздо более запутанная проблема — изучение протекания процессов в живом организме.

Конечно, с течением времени определение обоих разделов химии должно быть несколько уточнено. Но при этом основным характерным признаком, лежащим в основе классификации, осталась различная сложность задач, стоящих перед обоими разделами химии. Неорганическая химия занимается относительно более простой, органическая — более сложной задачей. Из этого ⟨положения⟩ тотчас же вытекает важное для наших дальнейших рассуждений следствие: если расположить важнейшие дисциплины в области точных наук по мере усложнения поставленных перед ними задач — математика, физика, химия, биология, или учение о жизни, то более простой раздел химии — неорганическая химия — будет лежать ближе всего к физике, а ⟨более сложный⟩ — органическая химия — к биологии. Таким образом, получается следующая последовательность ⟨наук⟩: физика, неорганическая химия, органическая химия и биология [3].

Такая эволюция представлений о различных областях химии привела к тому, что органическая химия стала определяться не как химия веществ, содержащихся в живых организмах, а как химия соединений углерода. Задачей неорганической химии стало изучение свойств остальных примерно семидесяти элементов и их соединений [4]. Однако абсолютно строго провести это различие было невозможно. Например, такие углеродистые соединения, как сода и известняк, рассматриваются во всех руководствах по неорганической химии. В настоящее время обе главные области химии в первую очередь характеризуются целью проводившихся работ и методом ⟨исследования⟩ [5]. Труднейшей задачей неорганической области является проведение анализа разложения сложных ⟨веществ⟩ на простей-

---

[1*] *Lemery N.* Cours de chimie. P., 1675.

шие соединения вплоть до элементов. На этом пути неорганическая химия достигла больших успехов при открытии новых элементов (например, недавнее открытие аргона, гелия и т. д. Рамзаем и Рэлеем.) Неорганическая химия находит полнейшее выражение своих результатов в естественной системе, созданной Ньюлендсом, Менделеевым и Лотаром Мейером, которая объединяет элементы, известные и неизвестные, в одно целое [6].

Неорганические соединения относительно просты. Это основания, кислоты, соли. Они в общем довольно легко образуются, и, что очень важно, свойства таких соединений вполне определяются их качественным и количественным составом.

В органической химии наоборот. Разрушение веществ часто происходит очень легко, например, уже при окислении, и главная цель здесь — построение, синтез новых соединений, синтез часто затрудняется тем, что при данном качественном и количественном составе ⟨соединений⟩ возможно образование их разных форм. Эти формы называются изомерами (изомерами являются соединения, определяющие, например, свойства уксуса и меда). Большие перспективы открываются в этой области, когда разрабатываются искусственные методы получения органических соединений (как, например, совсем недавно при приготовлении сахаров Фишером). Теория строения и стереохимия позволяют передать более тонкие различия в строении органических соединений одинакового состава. На основе положений этих теорий разрабатываются и методы искусственного получения органических соединений.

Совершенно различные цели органической и неорганической химии обусловливают использование в этих областях химии неодинаковых методов. В современных лабораториях, как известно, существуют уже специализированные отделы неорганической и органической химии.

Периоды развития химических знаний попеременно характеризуются несомненным и понятным преобладанием интереса к одной из обеих областей химии, особенно в нынешнем столетии [7]. В начале его ярко проявилось основополагающее действие великого закона современной химии: *масса вещества не изменяется, несмотря на глубоко идущие превращения.* Вместе с тем, как известно, весы сделались главным орудием при химическом исследовании, и их применение обусловило характер химического исследования настолько, что Г. Копп назвал даже время проведения таких исследований «периодом» количественных изысканий [8]. Мощной волной прокатывается использование этого основного закона, определяя характер развития химии.

Вначале важные успехи в этом направлении были замечены в неорганической химии. Установленные ранее чисто эмпирическим путем такие факты, как непревращаемость элементов, наличие весовых и объемных отношений при химическом превращении, послужили основой для разработки атомно-молекулярных представлений. Наглядным изображением полученных таким образом знаний стала молекулярная формула ⟨веществ⟩.

Если мы примем для воды молекулярную формулу $H_2O$, то тем самым считается известным, что получаемые механическим разделением

мельчайшие частички воды, молекулы, под влиянием более сильных химических средств разделения могут подвергнуться дальнейшему распадению на три более мелкие части, атомы, которые теперь представляют уже не одно тело (вода), но два — водород (Н) и кислород (О).

Несколько позже количественный анализ стал применяться в органической химии. Методы количественного анализа постепенно приспосабливались и к существующим здесь запутанным отношениям. Только после этого из громадного количества фактического материала химики смогли получить конституционные или конфигурационные формулы как простые и ясные картины реальных отношений веществ. Формула не только показывает род и число предполагаемых в частице атомов. В формуле находит схематическое отражение внутренняя связь и относительное расположение атомов в молекулах. Как известно, вытекающие отсюда понятия и возможность, так сказать, присоединения «тела» к «телу» до бесконечности и послужили причиной значительного развития и выдающегося положения органической химии во второй половине нынешнего столетия.

Но, несмотря на выдающиеся успехи органической химии, она не может ответить на все стоящие перед ней вопросы. Так, органическая химия в приложении к биологии, учению о жизни, дает возможность установить конфигурационную формулу. Но она же относительно мало может помочь в объяснении жизненных явлений. Для объяснения ассимиляции, дыхания, обмена веществ заложенные в конституционной формуле результаты органической химии практически не имеют значения. Знание строения белка едва ли изменило бы что-либо в этом.

Я думаю, не обусловлена ли эта несостоятельность самой природой конфигурационной формулы. Эта формула представляет молекулу как неподвижное целое и отвечает, таким образом, разве лишь отношениям ⟨между атомами⟩, имеющим место при точке абсолютного нуля, т. е. при —273°. Иными словами, в формуле внутреннее молекулярное состояние изображается для условий, при которых прекращается жизнь [9].

Во время такого (в известном смысле) застоя в развитии органической химии: при одном лишь применении закономерностей, постепенно вытекающих из весовых и объемных отношений при химических превращениях, на основании закона вечности материи — одно утешительно: мы видим сейчас, как через всю химию проходит второе преобразовательное движение, и под его влиянием можем ожидать, быть может, нового расцвета прежде всего органической химии.

Принимая во внимание результаты, достигнутые, с одной стороны, в неорганической, а с другой — в органической химии, обратимся к более детальному рассмотрению истории развития химических знаний настоящего времени.

Очевидно, для обсуждения такого исторического хода развития посторонними являются так называемые случайные открытия, т. е. такие, поводом к которым послужили обстоятельства, далекие от самого предмета открытия. Как известно, открытие тиофена В. Мейером произошло благодаря ошибке при проведении лекционного опыта с бензолом. Наоборот,

Э. Фишер нашел метод синтеза виноградного сахара в результате целенаправленного и последовательного проведения ряда опытов в этом направлении. Хотя так называемые случайные открытия не могут служить единственным основанием для обсуждения характера развития области знания, они очень важны для понимания особенностей ее развития [10]. Нельзя не упомянуть, что именно в неорганической области в недавнее время, несмотря на относительно малое число исследователей, были найдены наиболее важные результаты. Среди них можно назвать получение летучих соединений железа и никеля с окисью углерода Людвигом Мондом, азотистоводородной кислоты Курциусом, новых найденных Рамзаем в атмосфере элементов: аргона, гелия, метаргона [11], неона, криптона, ксенона, искусственное приготовление алмазов, синтез карбидов, селенидов и боридов Муассаном.

Все эти экспериментальные успехи в значительной мере обусловлены (что необходимо здесь особенно подчеркнуть) преобразованием, которое сейчас происходит в неорганической химии, с применением электричества как источника работы. Электричество уже сейчас приносит, но должно принести неизмеримо больше пользы неорганической химии. Рассмотрим особенности его применения и обратим внимание на то, что электричество уже теперь служит, с одной стороны, источником высоких температур, а с другой — средством разделения веществ.

Вначале рассмотрим первую функцию электричества. Температуры, достижимые благодаря химическим способам нагревания, и прежде всего с помощью горения, довольно невысоки: они не превышают 3000° С. Электрическое накаливание в вольтовой дуге не знает этого ограничения, и в электрической печи достижимы уже температуры до 4000° [12].

Применение электричества в химии, главным образом Муассаном [2*], открыло совершенно новые перспективы получения важных и ценных веществ (в первую очередь неорганических соединений). Высокая температура не образует, но разрушает тонко построенные сложные соединения, изучением которых занимается органическая химия. Существование живых организмов в значительной мере определяется многообразным взаимодействием таких сложных образований. Поэтому углеродистые соединения, полученные в электрической печи, такие, как карборунд (углеродистый кремний) и углеродистый кальций, не имеют никакого значения для совершенствования научных основ органической химии. Только техника получила в карборунде драгоценный шлифовальный материал, а в карбиде кальция — новый источник света [13].

Рассмотрим теперь электричество как средство разделения веществ, т. е. электролиз. Во-первых, основной тенденцией органической химии является синтез, а не анализ. И во-вторых, большинство органических соединений относится не к электролитам, которые преимущественно способны к разложению под влиянием электролиза. Д-р Эльбс [3*] ясно пока-

---

[2*] *Moissan H.* Pour électrique.

[3*] *Elbs K.*— Ztschr. Elektrochem., 1897—1898, Bd. 4, S. 81.

зал это в своей Гейдельбергской речи об электролизе в органической химии. Совершенно иная ситуация сложилась в неорганической химии как в частных, так и в общих вопросах.

В частности, мы видим, что главным образом под руководством Классена проводится преобразование и упрощение в неорганическом количественном анализе. Большую часть металлов в удобной для взвешивания форме удается выделить при употреблении соответствующей силы тока. Их разделение достигается по способу Килиани [4*] и Фрейденберга [5*] с применением соответствующей электровозбудительной силы. Недавно еще Шпеккетеру [6*] удалось подобным же образом провести даже трудное разделение галогенидов. Короче, кажется, здесь для неорганического анализа можно сделать шаг, который в свое время был сделан Либихом при разработке элементарного анализа органических соединений.

Широкое применение электролиза также оказывает пользу главным образом неорганической технике. Об этом мы ожидаем на ближайшем заседании Электрохимического общества в Аахене подробный доклад проф. Борхерса. Здесь мы приведем лишь некоторые факты из области выделения металлов [7*] (для этого в особенности важна американская промышленность) и упомянем, что в 1897 г. уже около трети всей меди (137 000 000 кг) было получено электролитически. Бóльшую часть серебра и золота также получают электролитически. Все производство натрия (260 000 кг в 1897 г.) основывается теперь на электролизе. Электролизом обусловлен и громадный подъем алюминиевой промышленности [8*] с 9500 кг в 1888 г. до 321 000 кг в 1894 г.

Для такого большого количества алюминия нельзя было найти достаточного сбыта до тех пор, как д-р Гольдшмидт [9*], несколько видоизменив предложенный Клеменсом Винклером способ, сделал алюминий важным средством приготовления большого количества труднодоступных металлов в чистом виде [14]. На последнем заседании Электрохимического общества в Лейпциге мы видели, как без всяких вспомогательных средств при соответствующем зажигании смеси алюминия и окиси хрома в тигле получился королек в 25 кг почти химически чистого хрома. Таким же образом получаются марганец, титан, вольфрам, ванадий, церий и т. д.

Систематическая разработка методов получения таким образом металлов и сплавов может оказаться важной для техники. Для неорганической химии такое получение металлов в чистом виде уже оказало пользу, сделав возможным интересное исследование Гитторфа [10*] о хроме.

Мы видим сейчас неорганическую химию оживленной удивительными открытиями, обогащенной новыми плодотворными способами получения веществ, упрощенной в аналитическом отношении, использующей широко распространенные исходные материалы. Все это создает необычайно

[4*] *Kiliani M.*— Berg- und Hüttenmann. Ztg., 1883.
[5*] *Freudenberg.*— Ztschr. phys. Chem., 1893, Bd. 12, S. 97.
[6*] *Specketer* — Ztschr. Elektrochem., 1897—1898, Bd. 4, S. 539.
[7*] Ztschr. Elektrochem., 1897—1898, Bd. 4, S. 437.
[8*] Ztschr. Elektrochem., 1897—1898, Bd. 1, S. 146.
[9*] *Goldschmidt H.*— Ztschr. Elektrochem., 1897—1898, Bd. 4, S. 449.
[10*] *Hittorf J.*— Ztschr. phys. Chem., 1898, Bd. 25, S. 729.

плодотворные условия для применения и развития основных химических законов в неорганической химии именно в последние десятилетия.

Когда Копп уже в 1843 г. считал, что за периодом количественного исследования должна будет последовать новая ступень развития химии благодаря «сплавлению» ее с другой дисциплиной, он предвидел то, что сейчас уже происходит при объединении физики и химии. На этой основе возникает сейчас расцветающая физическая химия. Поэтому важным моментом мы считаем использование двух основных законов учения о теплоте в области химии, насколько возможно, выведем закономерности, доступные экспериментальному исследованию, и посмотрим, что оказалось при этом...

Если и мы проанализируем в главных чертах полученные результаты, то увидим, что легче всего проследить проявление этих закономерностей на примере неорганической химии.

Во-первых, нельзя забывать об основной проблеме сродства. Учение о теплоте дает меру этому внешнему проявлению сродства и твердо устанавливает, что мера сродства должна выражаться не в скорости или теплоте реакции, а в ее максимальной работе. В некоторых случаях это очевидно: сравним реакции, которые происходят с увеличением объема, как, например, соединение медной и кальциевой солей уксусной кислоты в двойную соль. Если это превращение идет в замкнутом сосуде, то разрываются стенки сосуда. Но также известно, что определенное сопротивление (в виде цилиндра и поршня) останавливает это превращение. Спринг [11*] твердо установил, что, кроме этого, при нескольких тысячах атмосфер, наоборот, распадается двойная соль. Это предельное сопротивление стоит, очевидно, в теснейшей связи со сродством, рассматриваемым как сила. Сродство же как работа вполне определяется механической работой, которая при максимальном сопротивлении производится реакцией.

Если реакция совершает работу в другой, например электрической, форме, как в элементе из цинка, меди и серной кислоты или в элементе перехода Когена [12*], то и эта работа может быть измерена. Ее величина находится в простом соотношении с электровозбудительной силой. Таким же образом она проявляется и в механической работе, которая производится в случае, если, например, выделившийся из медно-цинкового элемента водород поднимает поршень при определенном Нернстом и Тамманом [13*] максимальном сопротивлении.

Отсюда вытекают соображения значительной важности. Мы имеем свободный от противоречий принцип предсказания реакции: превращение может идти только тогда, когда оно в состоянии произвести положительное количество работы; если это количество работы отрицательно, то превращение может идти только в обратном направлении; если количество

[11*] *Spring W.*— Ztschr. anorg. Chem., 1895, Bd. 10, S. 188.
[12*] *Cohen E.*— Ztschr. phys. Chem., 1894, Bd. 14, S. 53, 535; 1895, Bd. 16, S. 453.
[13*] *Nernst W., Tammann G.*— Ibid., 1892, Bd. 9, S. 1.

р а б о т ы  р а в н о  н у л ю,  т о  п р е в р а щ е н и я  н е  п р о и с х о д и т.

Эту работу и вместе с тем возможность превращения можно вычислить при определенном равенстве реакции, если только для каждого из вступающих в нее «тел» раз и навсегда найдена работа, которую может произвести образование их из элементов, выраженная, например, в калориях. Эта «работа образования», которую находят простым сложением или вычитанием, как при вычислении теплового эффекта, приводит к «работе превращения», знак которой определяет возможность превращения. Конечно, работа образования зависит не только от температуры, но и от состояния «тел» (растворенного или нерастворенного, а также от растворителя и концентрации).

Приведенная здесь обширная программа работы, на которую уже указал Оствальд [14*] в своей Нюрнбергской речи, была недавно усовершенствована Нернстом и Бугарским [15*] для соединений ртути. На основании этого принципа прогнозирования реакции можно предсказать, что каломель должна разлагаться едким кали, хотя это превращение и идет с поглощением тепла.

Во-вторых, мы подошли к рассмотрению основного закона реакций, которые не протекают до конца благодаря наступлению противоположной реакции. При этом наступает состояние так называемого химического равновесия, как, например, при соединении иода и водорода и при этерификации. Все эти реакции, как известно, происходят только частично. Важно, что в таких случаях во время реакции и благодаря ей происходят изменения концентрации, вызывающие изменение работы превращения, которая, наконец, сводится к нулю. Скорость реакции делается постепенно все меньше и меньше и также становится равной нулю. При соединении, например, азотнокислой меди и азотнокислого кальция в двойную соль не бывает такого изменения концентрации; соответственно этому реакция либо совсем не происходит, либо доходит до конца. Напротив, при соединении иода и водорода возрастающая концентрация образовавшегося иодистого водорода отвечает постепенно нарастающей силе сопротивления, которая, наконец, и приостанавливает реакцию образования иодистого водорода.

Это приводит к установлению еще одного принципа предсказания хода реакции, точку, в которой реакция становится равновесной, можно вычислить из работы превращения. И блестящее подтверждение этого еще совсем недавно было сделано Бредигом и Кнюпфером [16*]. При этом на основании измерений электровозбудительных сил было точно установлено, когда приходит в состояние покоя двойное разложение хлористого таллия и роданистого калия.

Изменения, которые претерпевает работа превращения благодаря перемене температуры, давления и количественных отношений ⟨веществ⟩, также количественно можно отразить в учении о теплоте. Также можно

14* *Ostwald W.*— Ztschr. phys. Chem., 1894, Bd. 15, S. 399.
15* *Nernst W., Bugarsky S.*— Ztschr. anorg. Chem., 1895, Bd. 14, S. 145.
16* *Bredig A., Knüpffer C.*— Ztschr. phys. Chem., 1898, Bd. 26, S. 255.

отразить и перемещения равновесия, которые вызываются этими изменениями. Оценивая эти изменения качественно, нужно сказать следующее: это перемещение всегда происходит таким образом, что охлаждение благоприятствует телу, образующемуся с выделением тепла. Таким, образом, направление реакции зависит от «теплоты превращения».

Проанализируем работы о состоянии равновесия Розебома [17*], Мейергоффера [18*] и других авторов, основанные на изложенных выше соображениях. Они имеют пока еще очень скромный, но своеобразный характер. Из равновесий простейшего рода, происходящих под влиянием перемен температуры и количественных отношений, сюда прежде всего относятся насыщенные растворы, гидраты, двойные соли. Но зато для этих случаев исследование настолько полно, что для всякого тела установлено не только его существование, но и условия существования. Две так называемые переходные температуры ограничивают область превращения: например, минерал шенит, по фон дер Гейде [19*], при 92° переходит с отщеплением воды в астраханит, а при —3° с присоединением воды — в смесь сернокислых солей калия и магния в полном соответствии с известным правилом фаз.

Второй признак подобных исследований можно сформулировать следующим образом: в них не только устанавливаются все условия существования отдельного тела, но и получаются все его соединения определенных компонентов системы, например воды и соли. Таким образом, при исследовании с этой точки зрения хлористого магния было выделено не менее шести отдельных гидратов.

Такой путь исследования имеет много сходства с картографической съемкой области, где ранее посещались лишь отдельные города и деревни. И в ближайшем будущем неорганическая химия должна сделать для геологии то, что она делает для минералогии при описании отдельных минералов [15].

В будущем положения учения о теплоте получат наибольшее приложение, вероятно, в неорганической химии. При их использовании в органической химии встречаются, по крайней мере, два затруднения. С одной стороны, значительное богатство форм органических соединений: два элемента — углерод и водород — дают начало образованию бесконечного ряда соединений. С другой стороны, значительным препятствием является особая медленность протекания органических превращений. Можно сказать, что учение о теплоте стоит при своем применении в органической химии как бы перед чрезвычайно сложной и заржавевшей до негодности паровой машиной.

Большое значение учение о теплоте имело для развития молекулярных представлений на основе закона Авогадро. Здесь физическая химия настоящего времени нашла для себя плодотворнейшее поле применения.

Возможность определения молекулярного веса растворенных веществ, конечно лишь в разбавленном растворе, была дана с помощью так назы-

---

17* *Roozeboom B.*— Ztschr. phys. Chem., 1889, Bd. 4, S. 3.
18* *Meyerhoffer W.*— Ibid., 1890, Bd. 5, S. 97.
19* *Von der Heide C.*— Ibid., 1893, Bd. 12, S. 416.

ваемых осмотических методов. Тем самым был заполнен весьма чувствительный пробел в определении характеристик неорганических веществ. Для органических, по большей части летучих, соединений этот вес чаще всего был известен из определений плотности пара. В течение нескольких лет интенсивных исследований аналогичные результаты были получены и для неорганических веществ [20*].

Мы пришли таким образом к последнему выводу, который является необходимым следствием использования осмотических методов; электролиты, т. е. соли, кислоты и основания, в водном растворе испытывают своеобразный распад. Для тех случаев, когда осмотические методы могут оказаться неприменимыми, известна единственная последовательно проведенная попытка объяснения — сделанное Аррениусом допущение распада 〈веществ〉 на ионы. Согласно этим взглядам, например, разбавленная соляная кислота вместо молекул хлористого водорода должна была бы содержать положительно и отрицательно заряженные атомы хлора и водорода.

До сих пор все еще нельзя сделать окончательный вывод о правомерности такого глубокого изменения наших воззрений. Но новые представления позволяют вполне удовлетворительно понять разнообразные свойства растворов [16]. В количественном же отношении по большей части получаются результаты, очень близкие к предполагаемым. Однако совпадение не всегда вполне удовлетворительно. Для нас важнее всего то, что разработка этой теории способствовала изучению свойств растворов солей, кислот и оснований, т. е. опять-таки в первую очередь неорганических соединений, и уже вызвала к жизни обширный ряд в высшей степени важных исследований, главным образом в лаборатории Оствальда [17].

В заключение позволю себе сделать еще одно замечание. Хотя ранее мы неоднократно подчеркивали, что новые теоретические положения наибольшее значение имели для развития неорганической химии, нельзя пренебрегать и спецификой органической химии. Так, положения учения о химическом равновесии используются при изучении органических реакций. Только трудно найти подходящий пример такого использования из-за многообразия соединений небольшого количества веществ и медленности их взаимодействия. Может быть, поэтому стоит обратить внимание на удивительные действия ферментов или энзимов, которые, если подтвердятся новейшие исследования, особенно пригодны для этой цели. Так, с одной стороны, Фишер [21*] нашел, что под влиянием ферментов органические превращения могут быть направлены по совершенно определенным направлениям, что исключает неопределенность, обычно связанную в органической химии с многообразием образующихся соединений. С другой стороны, по данным новейших исследований Таммана [22*], Дюкло [23*] и главным образом Хилля [24*], в этом случае как будто бы на-

[20*] *Werner A.*— Ztschr. anorg. Chem., 1896, Bd. 15, S. 1.
[21*] *Fischer E.*— Ber., 1895, Jg. 27, S. 2992.
[22*] *Tammann G.*— Ztschr. phys. Chem., 1895, Bd. 18, S. 426.
[23*] *Ducklaux P.*— Bull. Inst. Pasteur, 1898.
[24*] *Hill H.*— J. Chem. Soc. (Trans.), 1898, p. 634.

ступает равновесие. Уже Тамман наблюдал, что при действии эмульсина амигдалин распадается только частично и что его разложение идет далее при удалении продуктов распада. Если бы, наоборот, Тамман добавил в смесь продукты распада, то ему, быть может, удался синтез амигдалина. Дюкло привел формулы превращения, которые также указывают на наступление равновесия, а Хилль этим путем, как сообщается, осуществил синтез мальтозы и глюкозы с помощью дрожжевого фермента. Из теоретических соображений следует, что, если только фермент при своем действии не изменяется, он должен процесс привести к состоянию равновесия и, значит, должна существовать обратная реакция. Приложение учения о равновесии к проблемам органической химии позволяет получить ответы на такие важные вопросы: происходит ли образование сахара из углекислоты и спирта под влиянием зимазы при превышении предельного сопротивления углекислоты и не в состоянии ли трипсин [25*] при наступлении равновесия образовать белок из продуктов разложения.

Если, быть может, в этих последних пожеланиях я зашел слишком далеко, то пусть они останутся здесь как доказательство того, что я все еще тепло и сердечно отношусь к органической химии.

И я мог бы кончить пожеланием, чтобы Германия, которая со смертью таких людей, как Виктор Мейер, Лотар Мейер, Гергард Крюсс и Клеменс Циммерман, потеряла так много блестящих химиков-неоргаников, чтобы Германия благодаря направлению, избираемому теперь юными последователями нашей науки, в ближайшем будущем снова заняла руководящее положение в области неорганической химии [18].

---

## 5

## РАЗВИТИЕ ТОЧНЫХ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК В XIX в.[1]

Милостивые государи!

Тот, кто в каких-нибудь полчаса собирается представить обзор развития естествознания в девятнадцатом столетии и упомянуть о том участии, которое принимали в этом развитии немецкие ученые, должен рассчитывать на благосклонность слушателей. В такое короткое время многое может сказать только тот, кто глубоко изучил каждую область, а это совершенно невозможно из-за обширности рассматриваемой мной темы. Я могу только довольно отчетливо наметить границы своей задачи и остановиться на самом важном, а затем уже, насколько позволит время, прибавлять кое-какие подробности при благосклонном содействии слушателей, которым я приношу здесь свою благодарность.

---

25* *Kossel A.*— Ztschr. physiol. Chem., 1898, S. 16

Объем взятой мной темы можно сократить еще и потому, что я буду говорить только о науках, касающихся неживой природы; в дальнейшем изложении для всех встречающихся далее обобщений я прошу иметь это в виду.

При обозрении наук, касающихся неживой природы, я буду придерживаться следующего принятого мной их подразделения. Считаю нужным прежде всего упомянуть, что, хотя главным фактором, обусловливающим интенсивное развитие науки, является получение важных для практики результатов, одно только прямолинейное преследование практической цели в конце концов затрудняет ее достижение. Разделение труда в человеческом обществе давно сделалось необходимым, в девятнадцатом столетии оно сильно подвинулось вперед и в науке. При этом, с одной стороны, люди стремятся к широкому развитию чистого знания, не обращая внимания на его практическую пользу. С другой, наоборот, отдают предпочтение получению лишь важных для практики результатов. Это и есть общеизвестное разделение наук на теоретические и прикладные [2].

При рассмотрении истории развития науки основное значение приобретает анализ теории. Не потому, конечно, что мы исключительно обязаны ей наиболее существенными успехами; изобретение парового двигателя, например, отняло у теоретической науки наилучшие ее задачи и доставило ей лучшие вспомогательные средства, но потому, что теоретическая наука стоит вне зависимости от случайной пользы и, очевидно, может достигнуть всесторонней законченности, с которой соединяется понятие о развитии в самом широком смысле слова.

Область наук, служащих «чистому знанию», должна еще подвергнуться дальнейшему подразделению. С одной стороны, цель накопления знания может быть общая, например изучение электричества, занимающего довольно независимое положение среди ближайших к нему отделов физики, но сохраняющего с ними связь как предмета естествознания. С другой стороны, цель изучения может быть прямо обращена к конкретному объекту, встречающемуся в природе, например изучение минералов. Следовательно, мы должны отделить общие науки от конкретных (специальных), чтобы далее представить обзор развития только первых, придерживаясь следующего подразделения.

I. Три основные науки математики, почти непосредственно соприкасающиеся с тремя основными понятиями: о величине, пространстве и времени. Это будут:

1. Наука о величине: анализ, охватывающий арифметику, алгебру и высший анализ.

2. Наука измерений: геометрия.

3. Механика, которой мы сначала дадим определение как науке о силе и движении и в которую, следовательно, время войдет как новый фактор.

II. Две экспериментальные естественные науки: 1) физика и 2) химия.

Главное в развитии этих общих естественных наук заключается в разработке их общих основных положений. В то же время новые

методы, обогатившие эти области знаний, какое бы значение ни имели, в нашем схематическом изложении по необходимости должны отойти на задний план. Поэтому многие громкие научные имена будут отсутствовать в этом очерке.

На основании приведенных выше рассуждений очень упрощается разбор наук, касающихся понятий о величине и размерах, иными словами, математических. Чтобы показать, как бесконечно много было сделано в девятнадцатом столетии в этой области знания и какой живой благодарностью обязана ему вся человеческая наука, мне достаточно назвать имена Абеля, Буке, Брио, Коши, Дирихле, Гаусса, Якоби, Куммера, Понселе, Римана, Штейнера, Вейерштрасса и др. Общие основные начала этих наук высказаны были в начале столетия и благодаря их идеально простому строю в основном остались неизменными. Первый общий переворот, которым мы обязаны истекающему столетию, совершился в области механики. Из науки о силе и движении она превратилась в науку о работе, или энергии [1*]. Таким образом, в механике содержится уже великое открытие девятнадцатого века: закон сохранения работы. Именно потому, что этот закон так глубоко проникает в одну из наших трех основных наук, он приобретает такое обширное значение для всего знания.

В истории открытия этого закона мы обратим внимание только на то, что оно происходит не в области механики, хотя, строго говоря, сущность заключается в основных уравнениях этой науки. Открытие закона сохранения работы лежит главным образом в области физики, но по удивительному стечению обстоятельств было сделано не физиками, а врачом И. Р. Майером, пивоваром Джоулем, инженером Кольдингом и в особенности Гельмгольцем, бывшим в то время физиологом. Так как при рассмотрении физики мы должны будем вернуться к этому основному положению, то здесь мы постараемся лишь указать влияние его на общие основные законы механики. Последние выражались Лагранжем двумя уравнениями, из которых одно служило для описания движения, другое — состояния покоя или равновесия.

Прежний неудобный способ вывода этих уравнений и их не вполне ясное содержание остались в моей памяти со времени моего пребывания в Политехникуме [3]. Благодаря основному закону, что количество работы не может измениться, основные уравнения получают такой простой вид, что даже можно решиться объяснить их содержание перед неспециалистами. Сам закон гласит: общее количество работы неизменно. Надо только помнить, что работа или способность к ее проведению может проявляться в двух видах: в виде движения, например текущая вода, которая может двигать мельничное колесо, или совсем в другом виде, например гиря, приводящая в движение часы, где, очевидно, способность к работе находится в связи с тяжестью, т. е. с некоторой силой. Значит, если мы будем говорить о работе движения (о живой силе) и о работе силы (потенциальной энергии), то закон можно вы-

[1*] В дальнейшем изложении я употреблю для большей ясности слово «работа».

разить: *сумма работ движения и силы остается неизменной*. Значит, если дело идет о возникновении (или изменении) движения, мы имеем равенство: приобретенная работа движения равна потерянной работе силы, что отвечает основному уравнению Лагранжа для движения.

Если рассматривается состояние покоя (или неизменного движения), следовательно, равновесия, тогда проявляется другой закон равновесия: *потерянная сила равна нулю*.

О трех основных науках ⟨математики⟩ мы, следовательно, можем вообще сказать, что в конце девятнадцатого столетия они представляют образец совершенства, которое может считаться последним словом этих наук [4].

Переходя к обзору опытных естественных наук — физике и химии, я прежде всего должен указать на то, что в области основных наук математики при делении их на три части соответственно нашим трем основным понятиям: о величине, пространстве и времени — можно было между ними провести вполне строгие границы. Но такой границы почти невозможно провести между физикой и химией [5]. Еще недавно мне пришлось слышать, как один из наших выдающихся химиков высказывал мнение, что Лавуазье и Бунзен были не химиками, а физиками. Бунзен, как известно, следующими словами выражал внутреннюю связь между обеими науками: «Химик, который в то же время не физик, есть ничто» [6]. Я не стану пытаться разъединить эти науки каким-нибудь определением. Скорее постараюсь подчеркнуть, что их нераздельность, по всей вероятности, обусловлена природой вещей. Отвлеченные основные науки поддаются удобному для нас определению; наоборот, по отношению к экспериментальным естественным наукам мы связаны предметом наблюдения и, согласно нашему общему (механическому) воззрению на явления природы, едва ли можно ожидать строгого разделения этих наук. Но есть обстоятельство, которым я хочу воспользоваться как путеводной нитью при изложении истории развития физики и химии: разносторонним изучением явлений природы. С одной стороны, изучалась сила, с другой — материя. Согласно этому, физика — главным образом наука об изменении силы или, вернее, соответствующего ей вида работы, а химия — наука об изменениях материи.

С этой точки зрения обратимся сначала к физике, в сущности, к задаче изменения сил природы или соответствующих им видов работы. Тогда научные достижения девятнадцатого века можно свести к основной идее; все явления природы объясняются чисто механическими явлениями движения и проявлениями силы.

Если это предположение верно и если все явления природы (как свет, звук, теплота, электричество и магнетизм), хотя воспринимаются нашими чувствами, как совершенно различные, но, в сущности, представляют лишь различные виды движения, оказывается возможным превратить эти явления друг в друга и даже в ощущаемое движение. Точное

установление полной возможности такого всестороннего взаимного превращения видов работы я бы отметил как п е р в о е в е л и к о е п р и о б р е т е н и е истекающего столетия в этой области. Из многих исследователей, результаты которых способствовали этому открытию, первое место, несомненно, принадлежит Фарадею. Непоколебимой вере в это положение он обязан большей частью своих удивительных успехов. Едва ли нужно добавлять, что это взаимное превращение видов работы находит в ежедневной жизни ценное применение: паровая машина превращает теплоту в движение, динамомашина превращает теплоту в электричество. Последнее в свою очередь хорошо служит для отопления, получения света или, превращенное в магнетизм, двигает вагоны электрической железной дороги, возвращаясь таким образом к состоянию движения.

В т о р о е важное открытие непосредственно следует за первым: это — упомянутый уже закон сохранения работы, по которому лишь изменяется вид работы, а не количество ее. Количество работы является как бы неподвижным полюсом в круговороте явлений. Возможная производительность работы может служить мерилом всех явлений природы (Гаусс, Оствальд). Например, теплота, необходимая для нагревания 1 кг воды от 0 до 1°, отвечает работе, необходимой для поднятия 425 кг на 1 м высоты.

Т р е т и й важный шаг вперед был достигнут, когда был получен ответ на еще один поставленный вопрос: если наблюдаемые явления природы могут превращаться друг в друга и если верен закон, описывающий отношения количеств работы, исчезнувшей и произошедшей, то в каком смысле совершается тогда превращение? Факты, послужившие основанием для ответа на этот важный вопрос, можно сказать, общеизвестны. Например, в железной палке превращение теплоты не может проявиться в таком виде, чтобы одна половина палки становилась теплее, а другая — холоднее. Наоборот, такая разница температур стремится выравняться. Тем более заслуживают удивления те следствия, которые вывели из этого факта в первую очередь Карно и Клаузиус. Выраженные сначала в виде второго основного закона термодинамики, эти следствия постепенно приобрели как в области физики, так и вне ее огромное значение. По своей обширности и плодотворному влиянию этот закон может стать рядом с законом сохранения работы. Я не решаюсь точно изложить сущность этого закона и удовольствуюсь тем ясным, почти самим по себе понятным выражением, приданным ему Гельмгольцем. Последний приходит к заключению, что происходящее превращение своим стремлением к осуществлению преодолевает встречающееся ему, хотя бы незначительное, сопротивление и этим производит работу. Выделяющаяся «с в о б о д н а я р а б о т а» служит мерилом совершившегося превращения и во многих случаях может быть вычислена заранее.

При всей общности этого закона он привел к важным результатам; например, показал, что в паровой машине — хотя бы самой совершенной — только небольшая часть сообщающейся котлу теплоты может перейти в работу. При существующих условиях обыкновенно только 20%

тепла переходят в работу, а остальные 80% становятся свободными.

Теперь рассмотрим последний главный момент и опять в связи с определенным, вытекающим из предыдущего вопросом: какова будет скорость осуществления?

Здесь мы касаемся развившихся в девятнадцатом столетии представлений о внутренней сущности явлений природы. Возьмем пример: пусть в атмосфере, хотя бы вследствие взрыва, произойдет местное увеличение давления. На основании предыдущих принципов образовавшаяся разница давлений будет стремиться выравняться. Как известно, излишек давления будет передвигаться по атмосфере, постепенно ослабевая, в виде звука. Скорость передвижения этого явления на основании упомянутых принципов нельзя узнать. Если, однако, имеется определенное представление о природе звука — известно, что звук есть колебательное движение, распространяющееся в упругой среде, в воздухе, то можно вычислить, как это сделали Ньютон и Лаплас, что скорость звука в секунду равняется 330 м, в полнейшем согласии с наблюдением.

Но для других явлений природы пока еще не имеется столь удовлетворительного объяснения. Что звук есть колебательное движение, является не только предположением, но и действительностью. В других областях физики были возможны только предположения о сущности явлений, которые, однако, уже дали блестящие результаты. В общих чертах так называемое кинетическое воззрение приводит к тому, что мы в окружающем должны различать материю и эфир [7]. Первая состоит из чрезвычайно маленьких, вполне упругих частичек, различных для каждого тела; второй образует всюду находящуюся, всепроникающую среду. Частицы — носители всеобщего притяжения, проявляющего себя, между прочим, в силе тяжести; кроме того, частицы обладают небольшим движением, прерываемым толчками, что соответствует нашему понятию о теплоте. Эфир представляет путь для явлений лучеиспускания, как, например, для света.

При более близком знакомстве с этим предметом прежде всего обращают на себя внимание явления лучеиспускания, так как именно они в девятнадцатом столетии приобрели общее значение и всестороннюю законченность. Рассмотрим сначала развитие теории света. Если для Ньютона причиной света были световые тельца, выбрасываемые с большой скоростью, то благодаря открытому Френелем в начале столетия явлению интерференции причиной света стало колебательное движение (уже предположенное ранее Гюйгенсом), распространяющееся в миллион раз скорее звука и происходящее в эфире. Дальнейшее изменение этого представления оказалось необходимым для объяснения явления поляризации света: колебания, сначала происходящие по направлению движения (продольные), должны для поляризованного света быть перпендикулярными этому направлению (поперечными).

Значительный переворот произошел в этой области во второй половине столетия. Понятие об эфире как простой упругой среде, приспособленной для передвижения поперечных колебаний, оказалось непри-

годным для объяснения отношений между светом, электричеством и магнетизмом. В самом деле, например, вещества, служащие наилучшими проводниками электричества, такие, как металлы, совершенно непроницаемы для света, и наоборот (например, стекло прозрачно, но плохо проводит электричество). На основе этих и подобных отношений Максвелл, Гельмгольц и Лорентц предположили, что природа колебаний эфира электрическая. Эта так называемая электромагнитная теория света отпраздновала первую победу тем, что позволила вычислить скорость света и, таким образом, оказалась достойной стать рядом с учением о звуке. Правда, природа света была в то время недоступна прямой проверке. Гораздо больший успех ожидал эту теорию впереди. По электромагнитной теории свет представлял только частный случай электромагнитных колебаний эфира с очень малым колебательным периодом (число колебаний которого в секунду, смотря по тому, относится ли оно к красному или фиолетовому свету, изменялось от 400 до 800 биллионов). Следовательно, бесконечная область оставалась свободной как для более медленных, так и для более быстрых колебаний. Здесь мы и встречаемся с величайшими открытиями истекающего столетия.

Несколько более медленные колебания, которые мы уже не можем воспринимать как свет — ультракрасные [8], проявляют себя как тепло. Это — тепловые лучи, такие же, какие мы получаем от солнца. Более быстрые колебания, которые для нас также невидимы, ультрафиолетовые, действуют химически, например, на фотографические пластинки, значит, это — химические лучи. Еще быстрейшие колебания будут, по-видимому, лучами Рентгена. Свойства их вполне соответствуют предсказанным Гельмгольцем для очень быстрых электромагнитных колебаний. Но важнее всех самые медленные колебания (число которых составляет приблизительно 100 млн. в секунду), исследованные Герцем и, несомненно, воспроизведенные прямо из электрических колебаний. Они имеют все свойства света, только невидимого, и, как известно, применяются в телеграфировании без проволок.

Мы, следовательно, близки к предположению, что и свет может быть обусловлен электрическими колебаниями и именно движением находящихся в источниках света электрически заряженных атомов или ионов (обладающих, по новейшим понятиям, около 1/1000 веса атома водорода) [9]. Это предположение получило блестящее подтверждение в открытом недавно так называемом явлении Зеемана.

Если изучение кинетики эфира может показать столь блестящий успех, то на долю кинетики вещества выпала более скромная роль, соответствующая той несравнимо более запутанной задаче, какой является до сих пор непреодолимая разница между одним веществом и другим. Появившееся еще до начала столетия несколько неопределенное воззрение на вещество как на совокупность маленьких, подвижных, взаимно притягивающихся упругих частичек приобрело более доступное пониманию выражение, когда эти частички в области химии стали строго определенными, как молекулы. Движение и температура стали рассматриваться с близких точек зрения после того, как теплота начала ана-

лизироваться как один из видов работы. Благодаря трудам Крёнига, Клаузиуса, Максвелла, Ван-дер-Ваальса и Больцмана большой прогресс был достигнут в выяснении природы агрегатных состояний (газов, жидкостей и лежащего между ними критического состояния). Главный результат этой работы сосредоточивается на установлении правила соответственных состояний [10], пока еще являющегося эмпирическим, но подтвержденного во многих случаях. Согласно этому правилу, отличительные признаки тел находятся в определенной зависимости от трех основных параметров: критической температуры, критического давления и критической плотности. При знании этих величин можно вычислить заранее бо́льшую часть свойств вещества, например его плотность, упругость пара, температуру кипения и скрытую теплоту пара.

Следует заметить (особенно Оствальд подчеркивает это), что наши представления о сущности упомянутых явлений служат только вспомогательным средством для достижения поддающейся вычислению связи явлений. Так, уравнения Максвелла, относящиеся к явлениям, происходящим в эфире, устраняют необходимость изучения сущности самого эфира. Закон соответственных состояний позволяет определять свойства веществ, не обращая особенного внимания на его природу [11].

К химии, рассматривая ее как науку, имеющую дело с превращением вещества, можно отнести затронутый уже ранее вопрос об агрегатном состоянии материи; необходимо это сделать еще и по другим причинам.

Что касается качественных превращений вещества, принципиальное разделение тела на элемент и соединение остались в полной силе. Только некоторые тела, считавшиеся в начале столетия элементарными, такие, как калий и натрий, были разложены Дэви [12]. Остальные, несмотря на повторявшиеся попытки в этом направлении (отметим особенно опыты В. Мейера над хлором), остались по-прежнему элементами. Убеждение, что если вообще они способны разлагаться, то для этого надо прибегнуть к новым, до сих пор неизвестным силам, получает все большее и большее распространение. Между тем число элементов значительно увеличилось (до 80) благодаря анализу, причем в этих исследованиях первое место принадлежит Берцелиусу, Бунзену и Рамзаю. Особенно важно, что элементы, как показали работы Ньюлендса, Л. Мейера и Д. И. Менделеева, находятся в такой тесной связи между собой, что есть возможность предсказать появление новых членов системы элементов с детальным описанием их предполагаемых свойств; это событие, часто сравниваемое с предсказанным Леверье на основе вычислений существованием планеты Нептун, с последующим открытием ее Галлеем... Заслуживают особенного упоминания факты открытий Лекоком де Буабодраном, К. Винклером и Нильсоном галлия, германия и скандия, оказавшихся предсказанными Д. И. Менделеевым недостававшими в таблице элементами: экаалюминием, экасилицием и экабором.

Таким образом, если познание элементов достигло почти совершенной полноты [13], то во многих отношениях то же сделано и для соединений постепенно увеличивающейся сложности.

Искусственное получение, синтез, по-видимому, может воспроизвести самое сложное химическое соединение. Два раза возникала за это время опасность остановки пути развития синтеза. Первый раз почти непреодолимой преградой оказалась граница, отделяющая органические, или, иначе говоря, вырабатываемые организмом, вещества от неорганических. Это ограничение потеряло значение лишь после того, как Велеру удалось синтезировать мочевину. Второй преградой для синтеза оказалось приготовление оптически деятельных веществ, встречавшихся ранее исключительно в продуктах жизнедеятельности организмов. Тогда выступил со своими исследованиями великий Пастер, преодолевший это последнее препятствие. С тех пор мы во всех подробностях изучили пути, ведущие к разрешению этой задачи. Сейчас химик вполне убежден, что когда-нибудь он дойдет до синтеза клетки, принадлежащей как организованное вещество уже к области биологии. Наибольшее значение имеет, по-видимому, синтез природных красящих веществ — ализарина (Гребе и Либерман), индиго (Байер), алкалоидов — кониина (Ладенбург), виноградного сахара Э. Фишером. До сих пор химики не смогли синтезировать белковые вещества и энзимы, которые являются исключительно продуктами жизнедеятельности.

При количественном изучении превращений вещества главным результатом осталось основное положение, согласно которому количество каждого элемента было, есть и будет величиной постоянной (закон вечности вещества) [14]. Этот закон напоминает другой — о неизменяемости количества работы и, может быть, имеет с ним некоторую связь. В истекающем столетии этот закон был применен довольно своеобразно: при допущении неизменяемых атомов оказалось возможным дать изображение взаимной связи этих атомов в соединениях (формулы строения). Установлению химического строения веществ была посвящена значительная часть исследований.

Если в руках Дальтона атомистическая теория была сначала лишь удобным средством для выражения химического состава с качественной и количественной стороны и позволила вывести существующие здесь весовые законы, то вместе с законом объемов Гей-Люссака и молекулярной теорией Авогадро атомистическая молекулярная формула легла в основу дальнейшего развития науки. Благодаря учению о сродстве, главным образом исследованиям Кекуле, установлена взаимная связь атомов. С помощью стереохимических представлений оказалось даже возможным расположить атомы в пространстве. Все это вполне согласуется с небольшими видоизменениями одинаковых по составу соединений (изомерами), как существующими в природе, так и получаемыми искусственно. Особенно при этом приковывает к себе внимание открытие Мичерлиха, показавшего, что в тех случаях, где наши отвлеченные теории приводят к заключению о тождестве химического строения, наружная форма (форма кристалла) также весьма часто указывает на сходство, доходящее иногда до тождества: это так называемый изоморфизм.

Наряду с распространением атомистической теории развитие химии в девятнадцатом веке характеризуется перенесением физических методов

и основных законов в область химии. Такое перенесение способствует прогрессу химии и нередко обусловливает важнейшие изменения в представлениях. Напомним хотя бы только, что атомистическая теория обязана своим существованием употреблению вспомогательного средства физики — весов. Применение оптических способов привело к созданию Бунзеном и Кирхгофом спектрального анализа. Использование электрических способов привело к открытию теории электролитической диссоциации [15] (Клаузиус, Аррениус).

Перенесение основных законов физики в область химии оказалось не менее плодотворным, хотя первые шаги в этом направлении были не совсем уверенны, что объясняется сложностью химических явлений. Так, Бертолле, Гульдберг и Вааге с большим или меньшим успехом приложили к химии учение об общем притяжении и выяснили существование химического равновесия; всякое превращение может идти только до известного предела. Можно также указать на успехи в расчетах, сделавшихся возможными благодаря введению понятия об активной массе. Вторая (не вполне удавшаяся) попытка применения к задачам химии закона сохранения работы была сделана Томсеном и Бертло. Авторы предложили считать образующееся при реакции количество тепла мерилом сродства. Это, конечно, является не вполне точным...

Совместными усилиями математиков, физиков и химиков удалось создать для химии вполне прочное основание. Это основание — приведенный уже ранее так называемый второй главный закон механической теории тепла, применение которого к химическим явлениям было прежде всего сделано Горстманом, своим дальнейшим развитием этот закон обязан работам Гиббса, Гельмгольца, Дюгема и других ученых. К сожалению, изучение этого предмета трудно для химика, к которому и без того предъявляется столько разносторонних требований, потому что предполагает довольно обширные математические и физические познания [16]. По этим причинам задача физикохимика заключается в том, чтобы в возможно простой и понятной форме изложить те вполне верные основные положения, которые могут быть здесь выведены. Кое-что уже достигнуто в этом отношении.

1. Законы разбавленных растворов, основанные на применении к ним понятия об осмотическом давлении так же просты, как и законы разреженных газов, даже тождественны с ними.

2. Развивающаяся при реакциях теплота обусловливает перемещение химического равновесия при изменении температуры: при понижении температуры получается то вещество, образование которого сопровождается выделением теплоты.

3. Понятие о сродстве близко к понятию о свободной работе. Оно измеряется не количеством образовавшейся теплоты, а величиной электрической работы (электродвижущей силой).

Особенного внимания заслуживает последний закон. Систематическое определение количества свободной работы, изменяющейся в зависимости от различных обстоятельств, могло бы доставить полнейший материал для точного предсказания хода реакций. Если бы собрание естест-

воиспытателей предлагало за решение задач премии, я предложил бы следующее задание: «Систематически сопоставить все добытые в области химии экспериментальные и теоретические данные для определения свободной работы» [17].

Обращаем, однако, внимание на то, что эти вновь введенные основные положения охватывают только область химического равновесия и не освещают вопрос о скорости химических реакций. Разработкой этого вопроса должна заняться находящаяся еще в зачаточном состоянии химическая кинетика [18].

Наукам конкретным, или специальным, достаточно посвятить несколько заключительных слов. Предметом изучения этих наук является, в общем, какая-нибудь отдельная часть окружающей нас природы.

Астрономия главным образом изучает то, что лежит вне нашей Земли.

Метеорология — то, что находится над твердой поверхностью Земли.

География — саму эту поверхность.

Геология — то, что находится в недрах Земли.

Согласно историческому характеру этих наук, они изучают явления изо дня в день, чтобы с помощью общих наук связать их между собой и выяснить их значение. Величайшим торжеством этих наук служит возможность предсказания того, что совершится в будущем, и познания прошлого. Таким образом, они проникают как в будущую жизнь, так и в историю Вселенной.

Узкие рамки этой речи не позволяют отдать хотя бы небольшую долю справедливости громадным успехам, достигнутым в таких важных областях знания в девятнадцатом столетии. По этой причине мы упомянем только в заключение о двух результатах, имеющих всеобщее значение.

Астрономия, особенно с помощью спектроскопа, показала нам, что в самых отдаленных мировых пространствах, откуда свет достигает до Земли лишь через несколько лет, находятся те же элементарные вещества: железо, водород и более 20 других элементов. Бесчисленные миры управляются теми же законами взаимного притяжения, какие нам известны и на Земле. С помощью вычислений астрономы предсказывают историю Вселенной в будущем, поскольку это касается хода больших мировых тел. Это делается с многоиспытанной достоверностью, граничащей почти с несомненностью.

Геология дает нам подобный же результат относительно далекого прошлого Земли, разъясняет его и приходит к заключению, что, вопреки прежде распространенному в геологии мнению, начало образования Земли не сопровождалось никакими катастрофами, Земля в своем развитии подчинялась тем же законам, каким подчиняется теперь и будет подчиняться до конца [19].

# 6

# ПАМЯТИ РОБЕРТА ВИЛЬГЕЛЬМА ФОН БУНЗЕНА[1]

## 31 МАРТА 1811—16 АВГУСТА 1899 г.

Едва успело закончиться заседание Общего собрания нашего Общества [2] в Геттингене, на котором нам было сообщено о кончине нашего почетного члена Густава Видемана, пришло известие, что в Гейдельберге 16 августа умер почетный член, также избранный при основании Общества — Роберт Вильгельм фон Бунзен. Эта весть не пришла совершенно неожиданно, так как уже довольно давно ходили слухи об уменьшающихся силах 88-летнего старца (родился в Геттингене 31 марта 1811 г.). Бунзен, который был студентом и приват-доцентом в Геттингене, преподавателем Политехникума в Касселе (1836), с 1838 г. — профессором в Марбурге, с 1851 г. — в Бреславле [3]. С 1852 г. Бунзен работал в Университете Гейдельберга до тех пор, пока десять лет назад его не заменил на кафедре Виктор Мейер, который сам вот уже два года как скончался.

Если разнообразнейшая деятельность Виктора Мейера была прервана безжалостным роком на ее подъеме, то гений Бунзена предстал миру в полном расцвете, и поэтому он остался в нашей памяти рядом с Видеманом. Первый — как химик, работавший в области электричества, второй — как электрик, работы которого в области химии имели основополагающее значение для нашей электрохимической науки.

Посмотрим теперь, что же сделал Бунзен в области электрохимии. Некоторые из его работ по электрохимии, относящиеся еще к марбургскому периоду, являются выдающимися. Они нашли свое выражение в использовании удобного элемента, названного Бунзеном угольно-цинковым элементом (1842); хотя уже Купер предложил в элементе Грувса платину заменить углем, однако именно Бунзен ввел это изменение в практику и позже заменил электролит — азотную кислоту — бихроматом калия и серной кислотой. Применение подобных элементов дало возможность получить ряд важных результатов. Это получение чистого хрома и марганца из растворов хлоридов электролизом, а затем получение легких металлов электролитическим разложением в большом количестве расплавленных хлоридов: в первую очередь магния (1852), затем алюминия (1854), натрия, бария, кальция и, наконец, лития (1855). Отвлеченный исследованиями по спектральному анализу и некоторыми другими, Бунзен много позднее (1875) еще раз возвращается к работам по электрохимии и использует свой элемент для получения так называемого «искрового спектра» (с помощью кончиков углей, которые пропитывают растворами солей исследуемых металлов и пропускают через них искровой разряд). Как известно, некоторые труднолетучие соли

дают в этих условиях спектры, которые они не могут образовать в обычном пламени из-за недостаточно высокой температуры. Бунзен, таким образом, указал на электричество как важное средство для получения металлов из солей и достижения высокой температуры. Мы знаем, как далеко шагнула теперь химия и техника в этих обоих направлениях и что именно предложенный Бунзеном электролитический способ получения металлов для лабораторных условий нашел себе вскоре широкое применение в производственных масштабах. Сегодня нельзя представить получение магния, алюминия и некоторых иных металлов каким-либо другим способом. Стремление к практическому использованию результатов исследований было особенностью деятельности Бунзена. Наше Общество особенно это ценит.

Однако наиболее выдающимися достижениями Бунзена были результаты его спектрально-аналитических, фотохимических и газометрических исследований и т. д. О них стоит подробно говорить в ином месте. Здесь мы хотим лишь напомнить, что недавний расцвет электрохимии с научной стороны связан с новым подъемом физической химии, и как раз в этой области талант Бунзена проявился во всей своей широте. Бунзен был химиком, который отлично понимал, что нужно применять физические методы для решения задач химического исследования. Новый Журнал физической химии выразил за это признательность Бунзену, поместив в первом номере в 1887 г. его портрет.

---

## 7

## ЛЕКЦИЯ, ПОСВЯЩЕННАЯ ПАМЯТИ РАУЛЯ[1]

Иностранный почетный член Химического общества, которого оно потеряло год назад, хотя и обладал жизнерадостным и общительным характером, тем не менее любил уединение. Он редко выезжал из Франции и бо́льшую часть своей жизни прожил в небольшом захолустном городке Гренобле.

Потому жизнь Рауля казалась малопривлекательной, отнюдь не романтичной. Однако спустя много лет напряженного труда она неожиданно стала романтичной — к нему пришла слава, распространившаяся сначала в другой стране [2], а затем у него на родине — во Франции. Он стал одним из самых выдающихся людей науки своего века.

Франсуа-Мария Рауль родился 10 мая 1830 г. в Журне, в департаменте ди Нор во Франции, в небогатой семье. Его отец был чиновником налогового управления. Предполагалось, что Рауль станет чиновником патентного бюро. Но эта карьера не соответствовала устремлениям молодого Рауля, и поэтому он вскоре оставил службу в патентном бюро [3]; получил у отца разрешение уехать в Париж, чтобы там продолжать уче-

бу. Не имея денег и покровителей, молодой студент должен был сам зарабатывать себе на жизнь и на оплату учения.

Спустя несколько лет он бросил учебу в Париже (1853 г.), после представления в Академию наук небольшого сообщения (вероятно, оно было первым), содержавшего наблюдения над переносом электролитов под действием гальванического тока, а также электрического эндоосмоса (см.: C. r. Acad., 1853, t. 36, p. 826). Характеристика условий, в которых он проводил свои исследования, заключена в нижеследующей фразе: «Я оставляю другим, более удачливым, чем я, заботу двигать вперед науку в новом направлении, которое я собираюсь ей открыть».

В том же году (1853) Рауль получил должность аспиранта-репетитора [4] в Реймском лицее; в 1855 г. он становится регентом физики [5] в колледже Сент-Дье. В 1856 г. Рауль уже адъюнкт-профессор [6] и, наконец, руководитель курса физики в том же лицее. С 1860 г. он живет в Бар-ле-Дюк, где готовится к получению ученой степени лиценциата физики и ученого звания адъюнкт-профессора Высшей школы. В 1862 г. Рауль покинул Бар-ле-Дюк и переехал в Сенс. Здесь, в небольшом провинциальном городке без какой-либо помощи Рауль, предоставленный самому себе, в трудных материальных условиях, не имея средств, подготовил к защите диссертацию об электродвижущей силе для получения степени доктора физики.

С этой работы и начинается настоящая научная деятельность Рауля, которая может быть разделена на три периода: физический, химический и физико-химический.

Р а у л ь к а к ф и з и к. Упомянутая выше диссертация характеризует Рауля как вдумчивого и независимого исследователя, идущего впереди своего века в сделанных им заключениях, основанных, однако, на очень тщательном анализе фактов.

Прежде всего Рауль, пользуясь различными гальваническими элементами типа элемента Даниеля [7], измерял теплоты химических реакций и работу электричества. В противовес распространенному тогда мнению Рауль установил, что эти две величины ни в коем случае не являются одинаковыми: в некоторых случаях, как, например, при работе с обычным элементом Даниеля: $Cu \mid CuSO_4 \cdot ZnSO_4 \mid Zn$, обе эти величины практически почти совпадают (примерно 23,6 кал на грамм-эквивалент, наиболее точные последние измерения показали 24,8); в аналогичном элементе $Cu \mid Cu(NO_3)_2 \cdot AgNO_3 \mid Ag$, однако, «теплота химическая» увеличилась до 16,4, тогда как «теплота электрическая» была только 7,8. Опираясь на непосредственные результаты опыта — характерная черта Рауля, он заканчивает свое сообщение вопросом: «Откуда эта разница? Вот серьезное затруднение, достойное внимания физиков».

Вторая часть этого исследования была посвящена разложению, вызываемому гальваническим током в так называемом вольтаметре [8]. Рауль специально изучал характер образования теплоты, сопутствующей разложению. Он объяснял образование теплоты избытком тепла, выделяемого при электрической работе, производимой в вольтаметре, по сравнению с количеством тепла, поглощаемым при химических превращениях.

Рауль подчеркивал особую роль вольтаметра в открытии им разно-

сти между величинами теплот, обнаруженных в элементе. В-третьих, такая концепция позволила Раулю определить косвенным путем теплоту, поглощаемую при химических превращениях, происходящих в вольтаметре. Так, например, он установил, что теплота, образующаяся при разложении 9 г воды, составляет 33,8 кал, тогда как Фавр и Зильберман нашли, что теплота, образовавшаяся при разложении такого же количества воды, равна 34,5 кал.

Характеристика этих двух работ может быть дана собственными словами Рауля: «Я был первым, кто сравнил «теплоту химическую» и «теплоту электрическую» гальванических элементов». «Я открыл истинные законы, которые управляют выделением теплоты в вольтаметре». «Я впервые дал средство, с помощью которого можно измерять теплоту, выделяющуюся или поглощающуюся при химических превращениях под действием электрического тока».

В своих дальнейших исследованиях по электрохимии и термохимии Рауль неизменно возвращался к изучению разности между химической и электрической теплотами, считая это исключительно важным. Поразительное доказательство неидентичности этих двух величин было получено в сделанном им наблюдении (C. r. Acad. Sci., 1869, t. 68, p. 643), что жидкие и твердые металлы при температуре плавления обусловливают появление одной и той же электродвижущей силы в гальваническом элементе. Рауль особенно подчеркивал справедливость этого утверждения на примере висмута, который, имея скрытую теплоту плавления 1,327 кал на эквивалент 105 г, должен был бы при плавлении показывать разность в ЭДС 0,055 элемента Даниеля.

Второе указание в этом направлении является не менее ценным. Обнаружив, что ЭДС в элементе Даниеля увеличивается при разбавлении сульфата меди (см.: C. r. Acad. sci., 1869, t. 69, p. 823, 826), он пришел к заключению, что если взять насыщенный раствор сульфата цинка и тем самым увеличить выделение теплоты при выпадении в осадок твердого сульфата из раствора, то ЭДС изменяется в противоположном направлении и становится меньше.

Рауль и в последующих работах много внимания уделял этой проблеме. В 1870 г. он обобщил свои взгляды в довольно интересной работе, посвященной разности между величинами химической и электрической теплот (Bull. Soc. Stat. Isére, 1870).

Рауль пришел к выводу, что в гальваническом элементе происходят два разных вида изменений; одно, неспособное вызывать ЭДС, другое, способное его создавать. К первому виду относятся изменения агрегатного состояния, как, например, плавление и растворение, ко второму — преимущественно химические изменения и изменения концентрации [1*].

Мы теперь видим, что уже тогда Рауль двигался в правильном направлении и как несколько последующих опытов по изучению этого

[1*] В гальванических элементах, подобных элементу Даниеля, химическое разложение веществ и их растворение в воде точно так же, как и обратные процессы, не принимают участия в создании ЭДС.

влияния концентрации, и особенно приложение теоретических соображений, помогли ему прийти к окончательному решению этой проблемы.

Рауль как химик. В 1867 г., когда Рауль проводил свои электро- и термохимические исследования, обнаружив много новых интересных фактов и закономерностей (на чем, может быть, и не следовало здесь подробно останавливаться), он стал руководителем курса химии на факультете наук в Университете Гренобля. В 1870 г. Рауль был повышен в должности и назначен заведующим кафедрой химии, преемником Ле Руайе. (Эту кафедру он занимал до самой своей смерти в апреле 1901 г.) Начиная с этого времени ясно видны изменения в направлениях работ Рауля. Он посвящает себя больше чисто химическим исследованиям, хотя ученый всегда стремился рассматривать и физические аспекты любой проблемы.

Эти изменения направления исследований Рауля объясняют, как до того времени довольно постоянный характер его работ сменяется значительным их разнообразием.

Мы видим Рауля, исследующего газ горящего фонтана близ Гренобля, в городке Сан-Бартоломео, и установившего, что этот газ — метан. Затем Рауль, будучи судебным экспертом, доказал, что медь и цинк — нормальные компоненты печени человека, особенно в зрелые годы (C. r. Acad. Sci., 1877, t. 85, p. 40). Рауль изучал также сорбцию аммиака нитратом аммония независимо от Дивера (Ibid., 1877, t. 85, p. 1261).

Рауль рекомендовал активированный уголь как надежное средство предупреждения неравномерного вскипания при перегонке серной кислоты. Он также показал, какую роль играет свет в инверсии сахара (C. r. Acad. Sci., 1871, t. 73, p. 1049). Затем мы уже видим Рауля изучающим влияние содержащейся в воздухе углекислоты на процесс дыхания. При этом он доказывал, что увеличение содержания $CO_2$ в атмосфере вызывает повышенную активность легких, самопроизвольно регулирующих необходимый баланс кислорода в дыхании (C. r. Acad. Sci., 1876, t. 82, p. 1101). Наконец, видимо, желая использовать это в качестве лекционного эксперимента, Рауль исследовал образование основного карбоната кальция $CaO \cdot CaCO_3$ при нагревании окиси кальция в углекислоте (C. r. Acad. Sci., 1881, t. 92, p. 189, 1110, 1457). Это соединение, видимо, играло немаловажную роль в работе Дебрэ о диссоциации и обладало свойством, подобно гипсу, схватываться при добавлении воды. Из этого материала, имеющего многие свойства гипса, лишь несколько более твердого, были отлиты медали, которые Рауль демонстрировал на заседании Французской академии наук.

Эта была последняя чисто химическая публикация Рауля, так как тогда же ученый нашел иное направление исследований, разработкой которого он занимался до конца жизни.

Рауль как физикохимик. В 1878 г. появилась первая публикация Рауля по изучению точки замерзания (C. r. Acad. Sci. Sér. 2, 1878, t. 87, p. 167). Она носила чисто эмпирический характер и указывала на пропорциональность, существующую между понижением точки замерзания, понижением давления пара и повышением точки кипения (ранее эта про-

порциональность уже была подмечена Гульдбергом). Рауль сразу стал исследователем двух проблем, которые впоследствии прославили его. Как он позднее сам рассказывал, понижение давления пара стало первым предметом изучения, и я полагаю, что, убедившись в затруднительности определения крепости спиртовых растворов путем измерения их точек кипения или давления пара ввиду летучести спиртов, он использовал косвенный метод определения точки замерзания. Следующая работа Рауля (C. r. Acad. sci. Sér., 2, 1880, t. 90, p. 865) была посвящена определению точек замерзания смесей спирта с водой. Рауль определял зависимость между понижением точки замерзания и процентным содержанием спирта в растворе. Таким образом он вывел закон для этой смеси, аналогичный тому, который Блегден сформулировал для растворов неорганических веществ. То, что это исследование было очень тесно связано с практическим использованием открытой им зависимости, доказывает приведенный Раулем список испытанных на крепость алкогольных напитков, начинающийся сидром и заканчивающийся марсалой. Приведенные для них точки замерзания (от —2 до —10°) прямо пропорциональны содержанию в них спирта. Более того, Рауль показал, что крепость вина может быть увеличена путем вымораживания части содержащейся в нем воды.

Перейдя к изучению других спиртов, а затем различных органических веществ, которые не были исследованы ни Блегденом, ни Рюдорфом, ни Де Копе, Рауль, используя концепцию Де Копе о молекулярной депрессии, в 1882 г. получил более широкое представление об этом предмете и опубликовал таблицу для 29 органических соединений (C. r. Acad. sci. Sér. 2, 1882, t. 94, p. 1517), ставшую впоследствии классической. Из этой табл. ⟨1⟩ видно, что величина, получаемая умножением значения депрессии для раствора, содержащего 1 г вещества в 100 г воды, на молекулярный вес растворенного вещества, является постоянной:

$$\frac{C}{P} M = K,$$

где $C$ — депрессия, вызываемая растворением $P$ г ⟨вещества⟩ в 100 г воды, а $K$ — молекулярная константа.

Удивительно, с какой легкостью Рауль оставил работы узкоприкладного характера ради научных исследований более широкого плана. Вместо списка сидров и марсалы в его статьях появляются такие выражения: «Это показывает, что в большинстве случаев молекулы органических соединений просто делятся в процессе растворения и приводятся в такое состояние, в котором они оказывают то же действие на физические свойства воды».

Конечно, Рауль не забывает при этом упомянуть, что новый метод определения молекулярного веса базируется на измерении точек замерзания.

Две другие работы, появившиеся в том же году (C. r. Acad. sci., 1882, t. 95, p. 187, 1030), показывают, что сформулированный Раулем закон о точке замерзания справедлив не только для воды, но и для других жидкостей.

⟨Таблица 1⟩

| Вещество | Молекулярный вес | Понижение точки замерзания на 1 г вещества на 100 г воды | Произведение молекулярного веса на понижение точки замерзания на 1 г вещества |
|---|---|---|---|
| Метиловый спирт | 32 | 0,541 | 17,3 |
| Этиловый спирт | 46 | 0,376 | 17,3 |
| Бутиловый спирт | 74 | 0,232 | 17,2 |
| Глицерин | 92 | 0,186 | 17,1 |
| Маннит | 182 | 0,099 | 18,0 |
| Инвертированный сахар | 180 | 0,107 | 19,3 |
| Молочный сахар | 360 | 0,050 | 18,1 |
| Тростниковый сахар | 342 | 0,054 | 18,5 |
| Салицин | 286 | 0,060 | 17,2 |
| Фенол | 94 | 0,165 | 15,5 |
| Пирогаллол | 126 | 0,129 | 16,3 |
| Хлоральгидрат | 165,5 | 0,114 | 18,9 |
| Ацетон | 58 | 0,294 | 17,1 |
| Муравьиная кислота | 46 | 0,419 | 19,3 |
| Уксусная кислота | 60 | 0,317 | 19,0 |
| Масляная кислота | 88 | 0,212 | 18,7 |
| Щавелевая кислота | 126 | 0,182 | 22,9 |
| Молочная кислота | 90 | 0,213 | 19,2 |
| Малоновая кислота | 134 | 0,139 | 18,7 |
| Виннокаменная кислота | 150 | 0,139 | 19,5 |
| Лимонная кислота | 210 | 0,092 | 19,3 |
| Эфир | 74 | 0,224 | 16,6 |
| Уксусный эфир | 88 | 0,202 | 17,8 |
| Циангидриновая кислота | 27 | 0,718 | 19,4 |
| Ацетамид | 59 | 0,301 | 17,8 |
| Мочевина | 60 | 0,286 | 17,2 |
| Аммиак | 17 | 1,117 | 19,9 |
| Этиламин | 45 | 0,411 | 18,5 |
| Пропиламин | 59 | 0,312 | 18,4 |

Каждый растворитель имеет свою молекулярную константу, величина которой в некоторых случаях (за счет образования двойных молекул при растворении) может быть уменьшена до половины нормального значения:

$$K_1/M_1 = 0{,}62.$$

Приведем данные Рауля ⟨(табл. 2)⟩.

В заключение мы приводим утверждение Рауля, что константа 18,5 для водных растворов органических соединений является ненормальной, потому что молекулярный вес воды, взятой как растворитель, принимается равным 54, поскольку происходит полимеризация молекул воды $(H_2O)_3$.

Криоскопия. Неорганические соединения. Ознакомившись, таким образом, с законами, управляющими поведением органических соединений, Рауль вторгается в более сложную область растворов солей. Для изучения растворов солей большое значение имели работы Рюдорфа и Де Копе.

Однако обобщающих выводов эти ученые так и не сделали.

⟨Таблица 2⟩

| Вещество | $K_1$ | $M_1$ | $K_1/M_1$ | Вещество | $K_1$ | $M_1$ | $K_1/M_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Уксусная кислота | 39 | 60 | 0,65 | Нитробензол | 68 | 123 | 0,55 |
| Муравьиная кислота | 28 | 46 | 0,61 | Этилендибромид | 117 | 188 | 0,62 |
| Бензол | 49 | 78 | 0,63 | Вода | 37 | 3×18 | 0,69 |

Изучая кислоты и основания, Рауль обнаружил, что сильные одноосновные кислоты, как, например, соляная, и сильные одновалентные основания, как, например, гидроокись калия, обладают молекулярной депрессией, в два раза большей, чем слабые кислоты и основания, а также органические соединения (18,5). На основе этих наблюдений он разработал изящный метод определения эквивалентного количества замещающего вещества в тех случаях, когда сильная кислота или сильное основание взаимодействует с солью слабой кислоты или слабого основания (C. r. Acad. sci., 1883, t. 96, p. 560, 1560; t. 97, p. 941).

В следующем 1884 г. Рауль опубликовал систематическое исследование свойств солей. В этой работе Рауль впервые систематически использовал новые атомные веса и теорию Авогадро. Отдельные попытки использовать новые атомные веса предпринимались Раулем ранее. Его первое исследование свойств солей (C. r. Acad. sci., 1884, Sér. 2, т. 98, p. 509) все еще содержит для селитры формулу $KNO_6$. Однако уже в следующей работе (Ibid., p. 1047; t. 99, p. 324) Рауль принимает для H вес равным 1, а для O — 16. Количество систематических исследований, проведенных Раулем за этот короткий период, является просто поразительным. Различные группы солей были изучены одна за другой в порядке изменения валентности образующих их металлов и основности их кислот. Группируя их таким образом, Рауль сразу достигает общего и неожиданного результата; молекулярная депрессия солей сильных кислот и оснований может быть вычислена сложением чисел их радикалов:

Одновалентные отрицательные радикалы (Cl, Br, OH, $NO_3$) — 20.

Двухвалентные отрицательные радикалы ($SO_4$, $CrO_4$, $CO_3$) — 11.

Одновалентные положительные радикалы (H, K, Na, $NH_4$) —15.

Двух- и поливалентные положительные радикалы (Ba, Mg, $Al_2$) — 8[2*].

[2*] В «Криоскопии» Рауля (1901) эти цифры даны соответственно 19,9 и 16,8; последнее значение только для двухвалентных радикалов.

Применяя этот метод расчета, получим
для KOH 15 + 20 = 35 вместо найденных 35,3;
для $Al_2Cl_6$ 8 + 6 × 20 = 128 вместо найденных 129.

Позвольте мне выразить это собственными словами Рауля, чтобы показать, с какой объективностью и беспристрастностью его суждение подчинено фактам: «Эти факты доказывают в противоположность тому, что я думал раньше, что общий закон замерзания не приложим к водным растворам солей; наоборот, они показывают, что этот закон приложим к радикалам, образующим соли, настолько близко, словно эти радикалы были бы просто смешаны в этих растворах».

Как указывает сам Рауль, этот аддитивный характер свойств растворов был использован Фавром и Валсоном при определении вязкости и де Вриесом для определения осмотического давления растворов солей.

Практическое приложение эти результаты находят в том, что можно с их помощью определить, существует ли двойная соль в растворе или же она распадается на составные части. В первом случае, например, для хлорплатината натрия, во втором — для квасцов (C. r. Acad. sci., 1884, t. 99, p. 914). С этого времени после работ Рауля начинается широкое международное содружество в изучении свойств растворов солей.

Ранние исследования Раулем электродвижущих сил и образования теплот не получили сразу практического использования, поскольку объясняющие их теоретические концепции были разработаны лишь спустя 15 лет. Но исследования Раулем точек замерзания благодаря необычайно счастливому совпадению оказались своевременными в свете тогда уже разработанных теорий. Это еще больше повысило ценность уже тогда достигнутых Раулем высоких результатов. Вскоре Рауль стал членом Академии (1865) и Совета народного образования, получил медаль научных обществ (1872).

Его работа по криоскопии появилась как раз в то время, когда в разных странах развернулись интенсивные исследования этого вопроса с различных позиций. В. Мейер в Германии и Патерно в Италии применили метод определения молекулярных весов Рауля уже в 1886 г. Тогда же стали цитировать и работы де Вриеса. Затем появилась теория растворов, развитая Аррениусом в Швеции и мной в Голландии и нашедшая солидную поддержку Оствальда в его журнале «Zeitschrift für physikalische Chemie». В этом журнале Рауль согласился сотрудничать с большим энтузиазмом, о чем свидетельствует письмо Рауля Оствальду.

Редко наука была свидетельницей столь большого интереса ученых разных стран к решению одной только проблемы. Рауль сразу же оказался на переднем крае исследований, чему в значительной мере способствовала личность ученого. Рауль опирался прежде всего на факты и стремился сделать на их основе обобщающие выводы. Он был абсолютно независимым в своих мнениях и внимательно следил за каждым достижением в изучаемой им области.

С 1888 г. Рауль становится знаменитым. На него низвергается непрерывный поток наград и почетных званий. Остановимся лишь на некоторых из них. За Международной премией по химии следует медаль Дэви в 1892 г. В 1890 г. Рауль избирается членом-корреспондентом Французского института [9] и почетным (иностранным) членом Роттердамского научного общества. Спустя два года — в 1892 г.— Рауля избирают почетным членом Литературно-философского общества в Манчестере, в 1898 г.— Лондонского химического общества, в 1899 г.— Академии наук в Петербурге. В 1900 г. Рауль был удостоен высшей награды Франции — стал кавалером ордена Почетного легиона.

**Криоскопия. Теория растворов.** В 1892 г. Рауль возобновил прерванную в 1884 г. работу по изучению температур замерзания, связав их с особенностями структуры и свойств растворов. Теория растворов рассматривает законы, управляющие максимальным разбавлением, и допускает, что можно вычислить константы Рауля для температур замерзания в этих условиях. Потому мы видим Рауля, занятого сбором экспериментальных данных о температурах замерзания, в опытах, проводимых с исключительной тщательностью и беспристрастностью, столь характерными для стиля его научных работ.

Мы считаем своим долгом отметить, что сначала Рауль считал константу 18,5, определенную им для водных растворов органических веществ, ненормальной и полагал, что величина нормальной константы должна равняться 37. Тем самым он допускал, что органические соединения присутствуют в растворах в виде двойных молекул (C. r. Acad. sci., 1882, t. 95, p. 1030). Вполне естественным было с этой точки зрения выяснить, не будут ли при максимальном разбавлении разрушаться двойные молекулы и, следовательно, не удвоятся ли молекулярные константы. Первая серия опытов в этом направлении была поставлена с тростниковым сахаром (C. r. Acad. sci. Ser. 2, 1892, t. 114, p. 268, 440). Результаты опытов оказались благоприятными для подтверждения этого взгляда; действительно, при максимальном разбавлении величина молекулярной константы составляла 20,9. Поскольку, однако, этиловый спирт не показывал подобного увеличения молекулярной константы (Ibid., 1897, t. 124, p. 851, 885), опыты с тростниковым сахаром были повторены и проведены с особой тщательностью (Ibid., 1897, t. 125, p. 751). Они при небольшой экстраполяции дали константу 18,7 как предельную для максимального разведения, тогда как для спирта была получена константа 18,3. В это же время Рауль с большой тщательностью исследовал хлориды натрия и калия и, найдя для них предельные значения 37,4 и 36,4 соответственно, открыто провозгласил себя сторонником новой теории растворов.

«Теперь мной уже определенно доказано, что величины молекулярного понижения температуры замерзания для хлорида калия и сахара,— писал Рауль,— точно так же, как и для хлорида натрия и спирта, являются константами, согласующимися с предположениями Аррениуса».

В обобщающей работе, проведенной в этом направлении (Cryosc. Sci.,

1901, N 13), написанной в последний год жизни, Рауль признал все выводы теории растворов. Однако, будучи исключительно аккуратным экспериментатором, Рауль возражал против построения теории растворов на этой широкой, но гипотетической основе, называемой расширенным законом Авогадро. Он предпочитал обобщения и в этом смысле высказывал взгляды на природу растворов в докладе на Международном химическом конгрессе в Париже в 1900 г. «При одной и той же температуре процессы растворения и испарения,— считал Рауль,— разделяют вещество на частицы, обладающие одной и той же массой и силой, способной перевести вещество в растворенное или газообразное состояние».

**Давление пара.** Теперь мы переходим к рассмотрению серии опытов, проведенных Раулем по изучению давления пара. Как уже отмечалось, это были исследования зависимости между повышением температур кипения, понижением давления пара и понижением температур замерзания. Они то и привели Рауля сначала к исследованию температур замерзания. Успешные результаты этих опытов побудили Рауля снова заняться изучением давления пара.

Как это уже было доказано Вюльнером для ряда случаев, Рауль нашел, что существует зависимость между понижением давления пара $(f - f')$ и давлением $(f)$ по крайней мере для разбавленных растворов. Отсюда относительное понижение давления $(f - f')/f$ независимо от температуры.

Вторым шагом в этом направлении было доказательство зависимости между понижением давления пара и точкой замерзания, а также проверка постоянства так называемого молекулярного понижения (C. r. Acad. sci. Sér. 2, 1886, t. 103, p. 1127; 1887, t. 104, p. 967), выражаемого

$$\frac{f - f'}{fP} M = K$$

($P$ — количество граммов вещества, растворенных в 100 г растворителя, а $M$ — молекулярный вес).

Третьим шагом было фундаментальное обобщение, которое можно рассматривать как наиболее удачное из того, что достиг Рауль (C. r. Acad. sci., 1887, t. 104, p. 1430). Оно было основано на результатах определений температур замерзания, с помощью которых Рауль надеялся обнаружить зависимость между молекулярным понижением давления пара и молекулярным весом растворителя (зависимость, которая, однако, не оказалась общей). Потому молекулярное понижение давления пара сравнивалось с молекулярным весом растворителя. Результаты этих опытов приведены в табл. ⟨3⟩.

Рауль так сформулировал найденную им зависимость: «Одна молекула вещества (не соли) при растворении в 100 молекулах какой-либо летучей жидкости понижает давление пара этой жидкости на постоянную величину, примерно равную 0,0105», т. е.

$$K_1/M_1 = 0{,}0105.$$

Именно этот вывод и привел Рауля к моей теории растворов. Этот вывод (C. r. Acad. sci., 1886, t. 104, p. 17), как подтверждает и сам Рауль (C. r. Acad. sci., 1887, t. 105, p. 859), находится в соответствии с теорией растворов: «Согласие между опытом и теорией столь полное по всем пунктам, что подобного можно только желать во всех других случаях».

Детальным исследованием этого закона занимался Рауль в последний период своей жизни. Он сумел применить его и для изучения свойств растворов солей, таких, как, например, хлорат натрия, ацетат калия, ацетат натрия, хлорид лития, бромид лития, тиоцианат калия, нитрат кальция, хлорид кальция, хлорид ртути, по крайней мере в спиртовом растворе,

⟨Таблица 3⟩

| Растворитель | Молекулярный вес растворителя $M'$ | Нормальное молекулярное понижение давления пара $K$ | Понижение давления пара, вызываемое растворением 1 молекулы вещества в 100 молях ⟨растворителя⟩, $K/M'$ |
|---|---|---|---|
| Вода | 18 | 0,185 | 0,0102 |
| Треххлористый фосфор | 137,5 | 1,49 | 0,0108 |
| Сероуглерод | 75 | 0,80 | 0,0105 |
| Четыреххлористый углерод | 154 | 1,62 | 0,0105 |
| Хлороформ | 119,5 | 1,30 | 0,0109 |
| Амилен | 70 | 0,74 | 0,0106 |
| Бензол | 78 | 0,83 | 0,0106 |
| Иодистый метил | 142 | 1,49 | 0,0105 |
| Бромистый этил | 109 | 1,18 | 0,0109 |
| Эфир | 74 | 0,71 | 0,0096 |
| Ацетон | 58 | 0,59 | 0,0101 |
| Метиловый спирт | 32 | 0,33 | 0,0103 |

в котором они ведут себя как неэлектролиты (C. r. Acad. sci., 1888, t. 107, p. 442). В водных растворах они ведут себя, по словам Рауля, так, «как-будто они распались на ионы».

Наилучшая часть научной работы Рауля была проведена в содружестве с Рекуром (C. r. Acad. sci. Ser. 2, 1890, t. 110, p. 402; 1896, t. 122, p. 1175). Взяв в качестве растворителя уксусную, а затем муравьиную кислоту, Рауль нашел, что $K/M_1$ равно примерно 0,0161 вместо 0,0105. Он немедленно приписал это отклонение ненормальной упругости пара уксусной кислоты (что снова связано с теорией растворов), так ⟨как⟩ $M_1$ в этом случае — молекулярный вес растворителя, вычисленный из упругости насыщенного пара. ⟨Эта⟩ величина превышает нормальную величину на 60%. Именно поэтому в последующей публикации (Ibid., 1893, t. 117, p. 833) Рауль привел наиболее общее и точное выражение

для закономерности, связывающей давление пара с молекулярным весом растворенного вещества:

$$\frac{f-f'}{f}\frac{100\,M}{PM_1}=\frac{d_1}{d}, \quad \text{или} \quad \frac{K}{M_1}=0{,}01\,\frac{d_1}{d},$$

где $d_1$ — наблюденная плотность насыщенного пара, а $d$ — вычисленная из $M$. Правда, для этой формулы Рауль получил полное совпадение с выражением на основе теории растворов. Он предпочитал рассматривать свою эмпирическую формулу как очень важное уравнение осмотического давления, величину которого в то время нельзя было определить. В этом Рауль убедился в своих предварительных опытах по изучению осмотического давления, оставленных в связи с поломкой манометра. Стрелка показала самое большое ранее достигнутое давление (50 атм), значительно более высокое, чем то, на которое Рауль рассчитывал в этих экспериментах.

Наше сообщение подходит к концу.

Рауль, по-видимому, обладал исключительно крепким здоровьем. Правда, в 1887 г. он отказался, ссылаясь на нездоровье, от должности профессора химии и токсикологии в Гренобльской медицинской школе, которую занимал по совместительству с 1873 г. Сначала он отказался временно, а с 1892 г. — окончательно.

7 апреля 1900 г. наступил срок выхода Рауля в отставку по возрасту. Однако решением Совета он был оставлен в должности (вне штата), что является доказательством высокой оценки способностей и хорошего состояния здоровья ученого в то время. Будучи несомненно мудрым, Рауль хорошо использовал эти дни, опасаясь без сомнения, что они протянутся недолго: он подготовил и опубликовал две обширных статьи в 1900 и 1901 гг., в которых изложил свои последние взгляды на тонометрию и криоскопию (Scientia, № 8 и 13).

Рауль умер почти скоропостижно 1 апреля 1901 г.

Поскольку я, к сожалению, не имел чести быть знакомым с Раулем лично и лишь изредка переписывался с ним, для оценки его как человека я должен воспользоваться свидетельствами других лиц. Характер Рауля виден и из его работ: активность, терпение, огромная настойчивость и целеустремленность, тонкая наблюдательность, особенно в мельчайших деталях, полная независимость в своих суждениях и выводах. В то же время способность к самокритике и признание без запальчивости чужих взглядов наравне со своими и спокойный их анализ с твердым убеждением, что последнее слово остается за экспериментом. Эти черты характера можно обнаружить в каждой странице его трудов и об этом должен знать весь химический мир.

Присматриваясь к Раулю еще ближе, давайте прочтем, что было сказано у его могилы от имени Университета и Факультета в Гренобле, ⟨городе⟩, где он прожил более тридцати лет. Обладатель высших научных званий и отличий: декан, кавалер ордена Почетного легиона, владелец медали, присужденной французским правительством за услуги, оказанные им на посту вице-президента Совета гигиены Изера, выдающийся

профессор Университета — вот далеко не полный перечень званий и наград Рауля. У меня не хватает слов, чтобы выразить, с какой скорбью и почетом хоронил его город, оплакивающий столь горестную утрату.

Той, которая лучше всего знала Рауля, я обязан последними и самыми теплыми словами [3*]: «Все, кто знал его в частной жизни, всегда ценили его добродушие, изящество, интеллектуальность, его исключительную доброту и скромность при любых обстоятельствах.

Мне неудобно говорить о том, что он сделал для своих, Рауль был предан полностью своей семье, окружил нас своей любовью и заботой.

Нежный отец, он тяжело переживал смерть 8-летнего ребенка, а позднее потерю 26-летней дочери. Она оставила нам ребенка, на которого и изливалась вся нежность Рауля.

Пусть этот рассказ, столь горестный для меня, поможет вам понять, что тот, кого я оплакиваю, как человек и как ученый заслуживает самого глубокого уважения и скорби о нем».

---

[3*] Письмо госпожи Рауль, Гренобль, 24 января 1902 г.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

---

## КОММЕНТАРИИ

*

## АННОТИРОВАННЫЙ УКАЗАТЕЛЬ ИМЕН

*

## БИОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

*

## БИБЛИОГРАФИЯ

# КОММЕНТАРИИ

## РАЗДЕЛ I

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### 1

### Очерки по химической динамике

[1] Эта книга, ознаменовавшая возникновение нового научного направления исследований в области физической химии — химической кинетики, впервые была опубликована в Голландии в 1884 г. на французском языке (Études de dynamique chimiques. Amsterdam: Frederik Muller and Co, 1884) (рис. 1). Она явилась обобщением работ Вант-Гоффа, выполненных с начала 80-х годов XIX в., когда он перешел от исследования строения органических веществ (стереохимия) к изучению закономерностей химического процесса. Эти работы вскоре привели Вант-Гоффа к установлению общих законов химической термодинамики и кинетики.

«Очерки по химической динамике» представляют своего рода энциклопедию учения о химическом процессе. Все дальнейшие работы по химической кинетике развивали основные положения, сформулированные Вант-Гоффом в этой книге. Однако признание к «Очеркам по химической динамике» пришло спустя 12 лет после ее публикации на французском языке в Амстердаме. Ученик Вант-Гоффа, так много сделавший для изучения биографии и творческого наследия своего учителя, известный физикохимик Э. Коген (1869—1944) обнаружил историко-научный парадокс. Исследуя научную литературу конца 1880-х — первой половины 1890-х годов, он обнаружил всего два отклика на выход в свет в 1884 г. «Очерков по химической динамике». Один из них (опубликован в известном голландском химическом журнале, издававшемся на французском языке, «Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas») был написан одним из учителей Вант-Гоффа в Делфтском политехникуме А. Удеманом. В отзыве очень кратко говорилось о вкладе этой работы в изучение «природы материи», а затем приводилось оглавление книги Вант-Гоффа. По существу, единственным химиком, который смог глубоко вникнуть в замысел Вант-Гоффа и оценить значение этой работы для развития учения о превращении, оказался автор статьи в «Северном обозрении» за 1885 г.— реферативно-критическом сборнике, издававшемся в Упсальском университете (Швеция). В заметке, подписанной инициалами «С. А.», автор (которым, как показал Э. Коген, был знаменитый впоследствии шведский химик Сванте Аррениус) отмечал: Вант-Гоффу «удается при помощи имеющегося... экспериментального материала создать прекрасную и гармоничную схему, охватывающую всю область химических знаний и действий. Хотя автор уже ранее достиг славы благодаря своей способности раскрывать тайны природы, но его предыдущие работы все же совершенно затмеваются этой». Полностью текст этого отзыва в переводе М. А. Блоха приведен в «Кратком очерке жизни и творчества Вант-Гоффа» в первом русском издании «Очерков по химической динамике» (*Вант-Гофф Я. Г.* Очерки по химической динамике/Пер. с фр. под ред. акад. Н. Н. Семенова; Вступит. ст. акад. Н. Н. Семенова; биогр. очерк М. А. Блоха. Л.: ОНТИ Химтеорет, 1936, с. 22—24).

Другие химики никак не откликнулись на эту публикацию. Они не смогли понять важности работы Вант-Гоффа для развития представлений о протекании химических

процессов. Только публикации в 1896 г. переводов «Очерков...» на английский (*Van't Hoff J. H.* Studies in chemical Dynamics. London, 1896) и главным образом на немецкий языки (*Cohen E.* Studien zur chemischen Dynamik nach J. H. van't Hoff: Études de dynamique chimique. Amsterdam: F. Muller; Leipzig: Engelman, 1896. 282 S.) привлекли внимание коллег Вант-Гоффа к этой работе. В значительной мере успеху немецкого перевода «Очерков...» способствовала блестящая работа переводчика (уже упоминавшегося Э. Когена), который сумел наглядно показать немецким химикам всю оригинальность подхода Вант-Гоффа к решению проблем учения о химических и физических процессах. Об оригинальности интерпретации Э. Когеном книги Вант-Гоффа свидетельствует даже название немецкого перевода: *Коген Э.* Изучение химической динамики по книге Я. Г. Вант-Гоффа «Очерки по химической динамике».

В России в начале XX в. были изданы переводы некоторых книг Я. Г. Вант Гоффа: «Химическое равновесие в системах газов и разбавленных растворов» (М., 1902), «Зависимость между физическими и химическими свойствами и составом» (СПб., 1903), «О теории растворов» (СПб., 1903), «Лекции по теоретической и физической химии» (СПб., 1903), «Правило фаз» (СПб., 1904), «Расположение атомов в пространстве» (М., 1911). Кроме того, в Журнале русского физико-химического общества были опубликованы переводы его некоторых статей: «Отношение физической химии к физике и химии» (ЖРФХО, 1906, т. 38, вып. 1, отд. II, с. 3—9); «Развитие точных естественных наук в девятнадцатом веке» (ЖРФХО, 1900, т. 32, вып. 9, отд. II, с. 163—173) и др. Однако русский перевод одной из важнейших работ Я. Г. Вант-Гоффа «Очерки по химической динамике» был опубликован лишь в 1936 г. (рис. 2).




**Рис. 1**

В настоящем издании текст книги Вант-Гоффа воспроизводится по этому переводу сверенному с оригинальным изданием 1884 г. В текст внесены определенные стилистические исправления, отражающие развитие перевода научной литературы на русский язык после 1936 г. Перед комментариями приведена вступительная статья академика Н. Н. Семенова из первого русского издания; в статье дан оригинальный историко-научный анализ значения «Очерков по химической динамике» для развития учения о химических процессах.

### Вступительная статья к русскому изданию «Очерков по химической динамике» академика Н. Н. Семенова.

«Etudes de dynamique chimique» — это одна из тех книг, которые, как вехи, отмечают главный путь развития человеческого знания. Таких книг очень мало, они составляют, вероятно, доли процента от общей научной книжной продукции, главная часть которой либо является более или менее полезной в педагогическом отношении




**Рис. 2**

компиляцией, либо оригинальной, но, как оказывается впоследствии, неверной концепцией.

Многие пытают счастье в поисках верной дороги будущего развития науки, прокладывая пути в неизведанных лабиринтах природы. Большинство из этих тропинок с течением времени приводит к тупику и постепенно забывается и зарастает. И только очень немногим из них суждено превратиться в будущем в столбовую дорогу науки, по которой победоносно идут новые и новые когорты ученых. Только тем ученым, которые сумели правильно предугадать неизвестное, суждено на десятки лет и даже на столетия пережить свою смерть, только этих ученых мы относим к классикам знания. Их книги являются наиболее ярким выразителем огромной творческой потенции этих людей.

Печатать эти книги через полстолетия или даже через несколько столетий после их первого издания целесообразно по двум причинам: во-первых, их чтение очень поучительно как школа, так сказать, материализации идей, школа научной стратегии борьбы и завоевания тайн природы. Во-вторых, в этих книгах, написанных лучшими из лучших, до сих пор можно найти мысли и указания, актуальные еще и для сегодняшнего дня; богатейшее наследство великих умов для полной своей реализации требует веков.

Именно к таким великим людям относится Якоб Вант-Гофф, явившийся основоположником почти всей физической химии, которая как известно, на 50% обязана ему своим появлением в нашей системе наук.

Вант-Гофф положил начало не только стереохимии и теории растворов, но и химической статике и динамике.

Книга «Études de dynamiques chimique», вышедшая в 1884 г., т. е. 52 года назад, посвящена Вант-Гоффом именно химической статике и динамике. Она написана в то время, когда он особенно усиленно и с громадной энергией занимался экспериментальными и теоретическими вопросами этой области, и потому она вся, так сказать, овеяна духом научной борьбы с природой. Может быть, именно по этой последней причине книга трудна для чтения, загромождена опытным и расчетным материалом и на первый взгляд может показаться узкоспециальной. На самом деле это одна из наиболее программных, наиболее содержательных классических книг. Классики писали часто свои книги значительное время спустя после того, как та или другая область знания была ими разработана. В этих случаях книги написаны широкими и плавными мазками, они легче для чтения и ясно показывают свой масштаб. В других случаях книга пишется в самый разгар творческой работы. В таком случае она подобна донесению с места боя, когда малейшие детали в расположении частей противника и тончайшие преимущества собственного положения могут помочь выиграть бой. Книга Вант-Гоффа как раз такова. И теперь, когда мы знаем, что бой был действительно выигран,

как раз такой несколько загроможденный деталями стиль изложения особенно ценен.

Книга состоит из двух частей: первая — химическая динамика, вторая — химическое равновесие.

Первая часть книги — химическая динамика, являясь прекрасным историческим памятником, вместе с тем до сего времени не утеряла злободневности. Вант-Гофф — подлинный родоначальник той громадной, до сих пор еще не разработанной вполне области знания, которая называется химической кинетикой, т. е. наукой об общих законах химического превращения. В противоположность другим гениальным начинаниям Вант-Гоффа (как-то: стереохимия, теория растворов, химическая статика) химическая динамика не была ясно понята и подхвачена его современниками. Лишь 30 лет спустя после напечатания его книги физикохимики и химики стали развивать дальше его идеи. Некоторые из его идей и суждений получили свое развитие в самые последние годы и привели к созданию цепной теории.

Читая его небольшую книгу, прямо поражаешься тому широкому охвату всех главнейших сторон и особенностей химической кинетики, который он сумел сделать свыше 50 лет назад, поражаешься ясности и правильности выводов, несмотря на скудность имевшегося тогда экспериментального материала.

В этой первой части книги Вант-Гофф устанавливает основные «нормальные» типы кинетики реакции (la transformation normale). Он впервые формулирует закономерности би- и мультимолекулярного течения реакций и дает этим законам простое и правильное молекулярно-кинетическое толкование. Далее, исходя из общих термодинамических соображений, Вант-Гофф впервые устанавливает знаменитый закон зависимости скорости реакций от температуры, кинетический смысл которого был раскрыт Аррениусом в 1889 г.

Уже во времена Вант-Гоффа было достаточно экспериментального материала, чтобы видеть, что большинство химических реакций обнаруживают в своей кинетике ряд особенностей, которые не только не следуют упомянутым выше законам «нормального» превращения, но часто прямо им противоречат. Вант-Гофф подробно разбирает эти случаи в своей книге. По его идее, эта видимая сложность реакций обусловлена различными возмущающими действиями, искажающими нормальное течение реакции. К таким возмущающим причинам Вант-Гофф относит, например, тепло, выделяющееся при реакции, автокатализ конечными продуктами, вторичные реакции, катализ стенок, влияние разбавителя и т. п. Следует, однако, отметить, что сам Вант-Гофф, несмотря на принципиальное и основное значение, которое он придавал законам нормального течения реакций, уделял едва ли не больше внимания сложным реакциям, в которых, по его мнению, действовали упомянутые выше возмущающие действия (actions pertrubatrice). Он вначале стремился выявить природу этих явлений. Так, например, ему принадлежит первая и вполне четкая формулировка условий воспламенения газовых смесей как следствие нагревания газа из-за идущей тихой реакции. Ему принадлежит первое точное количественное изучение явлений верхнего предела давления кислорода, выше которого фосфор не горит в нем, а также попытка (правда, не верная) объяснения этого явления на базе молекулярно-кинетических представлений. Им был проделан тщательный анализ явления начального ускорения реакции на базе своих опытов и опытов других авторов, а также выяснение влияния среды и стенок на химическое превращение. Если Вант-Гоффу и удалось совершенно правильно сформулировать основные законы нормального течения реакции и схватить сущность их теоретического толкования, то этого нельзя сказать о возмущающих действиях. Совершенно правильно выдвинув главнейшие из них, правильно их обобщив, он далеко не всегда правильно трактует их теоретически. Он недооценил принципиального значения этих возмущающих действий. Только в последние годы удалось дать рациональное и последовательное теоретическое истолкование этих замечательных явлений. Однако уже постановка вопроса о возмущающих действиях и их классификации является громадной заслугой Вант-Гоффа, без которого вряд ли возможно было бы развитие цепной теории. Не его вина, что его последователи в области химической кинетики, развивая дальше его идеи о нормальных типах превращения, не сумели в течение 50 лет понять всей важности комплекса явлений, описанных им под влиянием action perturbatrice. Сам он понимал всю важность этих явлений, отлично их подобрал и классифицировал, но при тогдашнем уровне науки он, естественно, не всегда мог их правильно объяснить.

Что касается второй части, то в свое время это была одна из первых попыток построения химической статики, т. е. того большого раздела физической химии, который сейчас является одной из наиболее фундаментальных и важнейших основ как теоретической химии, так и химической технологии. Вторая часть книги Вант-Гоффа сейчас имеет, конечно, лишь чисто исторический интерес.

В целом «Études de dynamique chimique» — это великая книга, на полстолетия вперед наметившая путь развития химической кинетики.

*

Подробнее с историей написания и публикации «Очерков по химической динамике» можно ознакомиться в следующих важнейших работах: *Блох М. А.* Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг.: НХТИ, 1923, с. 107—123; *Блох М. А.* Краткий очерк жизни и творчества Вант-Гоффа.— В кн.: Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике. Л.: ОНТИ Химтеорет, 1936, с. 22—24; *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977, с. 93—114; Якоб Генрих Вант-Гофф.— В кн.: Биографии великих химиков. М.: Мир, 1981, с. 254—262; *Ostwald W.* Van't Hoff J. H.— Ztschr. phys. Chem., 1899, Bd. 31, S. V—XVIII; *Cohen E.* Jacobus Henricus van't Hoff. Sein Leben und Wirken. Leipzig, 1912 (наиболее полная научная биография Вант-Гоффа с библиографией его трудов); *Bredig G.* Jacobus Henricus van't Hoff.— Ztschr. angew. Chem., 1911, Bd. 24, S. 1079—1087; *Cohen E.* Van't Hoff.— In: *Bugge G.* Das Buch der grossen Chemiker. B.: Verlag Chemie, 1930, Bd. 2, S. 391 (большая библиография трудов Вант-Гоффа); *Ans D.* Jacobus Henricus Van't Hoff. Zum 100. Geburtstag.— Ztschr. angew. Chem., 1953, Jg. 65, N 6, S. 149—155; *Sneiders H. A. M.* Van't Hoff Jacobus Henricus.— In: Dictionary of Scientific Biography. N. Y.: Ch. Stribner, 1976, p. 5, vol. 13, p. 576—581 подробная библиография работ о жизни и деятельности Вант-Гоффа.

[2] После опубликования этой книги Вант-Гоффа Н. А. Меншуткин в 1886—1891 гг. повторил проведенные им ранее опыты; при этом русский химик показал, что установленные им в конце 1870-х — начале 1880-х годов структурно-кинетические закономерности подтвердились и при более тщательной обработке экспериментальных результатов и использовании уточненной характеристики реакционной способности соединений — константы скорости реакции.

[3] Вант-Гофф перечисляет здесь ученых, исследовавших в 70-е — начале 80-х годов XIX в. скорости и равновесия различных реакций.

[4] Такая формулировка показывает, что Вант-Гофф, по существу, не отказался от понятия «действующих масс», а лишь обратил основное внимание на раскрытие механизма реакций — результата соударений молекул. Это подчеркивает ярко выраженную кинетическую направленность исследований Вант-Гоффа, чем и обусловливается выдвинутый им принцип «естественной классификации» реакций.

[5] Этот принцип, применяющийся до настоящего времени при классификации элементарных процессов, справедлив лишь при сопоставлении реакций, протекающих при абсолютно равных прочих условиях.

[6] Вант-Гофф сознательно выделяет «нормальное химическое превращение» как элемент сложной реакционной системы (см.: *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977 с. 96). Но, стремясь быть понятым учеными-современниками, которые во многих случаях анализировали сложные превращения, оставляя без ответа вопрос о закономерностях протекания элементарных реакций, Вант-Гофф акцентирует внимание именно на «нормальном химическом превращении». Тем самым ученый как бы противопоставляет «нормальное» превращение реакционной системе, влияние которой на элементарную реакцию проявляется в виде «возмущающих действий». Отсюда и его стремление во что бы то ни стало освободиться от влияния «возмущающих действий». В скобках в этом абзаце и ниже Вант-Гофф показал в какой части книги будут рассмотрены постулируемые им положения.

[7] Принцип подвижного равновесия существенно дополнил «принцип максимальной работы», введенный Ю. Томсеном и М. Бертло. Вант-Гофф показал ограниченность этого положения своих предшественников, несостоятельность его трактовки в качестве универсального принципа, так как выделение теплоты в реакциях и способность производить работу — не адекватные свойства реакционной системы и отнюдь не

всегда сопутствуют друг другу. В соответствии с введенным Вант-Гоффом принципом подвижного равновесия при довольно малых температурах преимущественно будут обнаруживаться реакции, идущие с выделением тепла (экзотермические).

[8] Для облегчения понимания текстов работ Вант-Гоффа в настоящем издании устранены некоторые архаизмы. Так, например, приводятся современные обозначения логарифмов, уточнены годы издания и названия журналов в подстрочных ссылках. При упоминании каких-либо мест настоящей книги приведены номера и названия ее разделов, глав и частей, уточнена рубрикация оглавления монографии и т. д.

[9] В тексте работы подстрочные примечания принадлежат Вант-Гоффу.

[10] Имеется в виду окружение рассматриваемой молекулы молекулами среды.— Примеч. ред. первого русского издания.

[11] Все цитаты в этой работе приведены на языке оригинальных публикаций. Давая их перевод на русский язык, мы впредь не будем даже оговаривать, на каком языке приведена ссылка, если об этом можно судить по названию журнала, где помещена статья.

[12] Удивительная интуиция Вант-Гоффа проявилась в выборе объекта исследования. В настоящее время окисление водорода оказалось единственно детально исследованной цепной реакцией, одним из наиболее ярких примеров, подтверждающих правильность положений теории цепных разветвленных реакций.

[13] Здесь в оригинале опечатка. Следует читать 8 : 0,5.— Примеч. ред. первого русского издания.

[14] Так, Вант-Гофф, по существу, описал особенности ингибирования и уничтожения ингибитора в цепном разветвленном процессе.

[15] Перевод названия смазки весьма условный. В оригинале этот смазочный материал назван valvoline. Аналогичное примечание сделано редактором первого русского издания.

[16] Здесь Вант-Гофф впервые ввел в химию термин «константа скорости» для величины $k$, изученной им при протекании различных реакций в предыдущих главах этой работы.

[17] Здесь опечатка в оригинале. Следует читать 0,00525.

[18] Это уравнение не может быть выведено из предыдущего, которое выражает лишь функцию разности логарифмов констант скорости, а не зависимость константы скорости реакции $k$ от температуры.

[19] Температурой.— Примеч. ред. первого русского издания.

[20] Как, было показано учеными в конце 1920-х — начале 1930-х годов (особенно Н. Н. Семеновым в статье «К теории процессов горения».— ЖРФХО, 1928, ч. физ., т. 60, вып. 3, с. 241—250), эти условия характерны для теплового взрыва. В случае цепного воспламенения до достижения температуры воспламенения реакция практически не идет.

[21] При более высокой начальной температуре.— Примеч. ред. первого русского издания.

[22] Это первое отчетливое определение условий теплового воспламенения. Следующее за ним обобщение отчетливо показывает, что Вант-Гофф не имел представления о существовании цепных процессов (в том числе и о цепном воспламенении).

[23] Относительной жадностью кислот Вант-Гофф здесь и далее называл относительную способность кислот к взаимодействию с другими веществами. В химической литературе задолго до работ Вант-Гоффа существовало иное традиционное обозначение такой способности («избирательное сродство», «химическое сродство»). Подробнее об этом см. кн. *Фигуровский Н. А.* Очерк истории химии. С древнейших времен до начала XIX в. М.: Наука, 1969, с. 166, 288, 414, 417—419, 422, 424, 426, 427, 430, 432.

[24] Это очень важная для исследования химического процесса величина, применяемая и в настоящее время, была детально изучена Вант-Гоффом.

[25] Это уравнение изохоры было вскоре строго выведено Вант-Гоффом и сейчас носит его имя.

[26] Обозначение Aq (от латинского слова aqua — вода) показывает, что соединения находятся в водном растворе.

[27] «Жадность» кислот Вант-Гофф связывал (так же как и «сродство») с их термическими свойствами.

[28] В оригинале, по-видимому, ошибочно указано 187° С.— Примеч. ред. первого русского издания.

[29] Проблема взаимоотношения физики и химии продолжала интересовать Вант-Гоффа на протяжении всей жизни. 22 сентября 1904 г. Вант-Гофф выступил с докладом «Об отношении физической химии к физике и химии» на Международном конгрессе искусств и наук в г. Сент-Луис (США). Доклад был опубликован на русском языке в 1906 г. (ЖРФХО, 1906, т. 38, вып. 1, отд. II, с. 3—9). Перевод перепечатан в кн.: *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977, с. 258—266.

[30] Здесь Вант-Гофф отчетливо показал сложный характер реакционной системы, присущий ее природе, а не привнесенный извне. Столь ярко выраженное понимание Вант-Гоффом сложности реакционной системы служит веским доказательством сознательного упрощения проводимого им анализа химических превращений при детальном исследовании введенного Вант-Гоффом идеального элемента реакционной системы — «нормального химического превращения» (см. примеч. 6).

[31] В оригинале координаты на рис. 23 не соответствуют указанным в тексте. На рисунке по оси абсцисс отложены температуры, а по оси ординат — концентрации.— Примеч. ред. первого русского издания.

[32] Это опечатка: следует читать $T^2$.— Примеч. ред. первого русского издания.

[33] В этой формуле, а также и в следующих в оригинале отсутствуют скобки, в которых должны быть заключены разности температур и теплот превращения.— Примеч. ред. первого русского издания.

[34] Этот вывод очень важен для практического установления состава продуктов реакции, протекающих при различных температурах.

[35] Историко-научный анализ этого раздела работы Вант-Гоффа приведен в кн.: *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф, с. 129—133.

[36] В отдельных местах текста настоящей работы мы оставили приведенную в оригинале единообразную форму записи состава веществ. Так, например, в последнем разделе в уравнениях реакций формулы кристаллогидратов солей изображаются с помощью символа ·, а при рассмотрении их состава, как правило, употребляется знак +. Это разночтение подчеркивает отсутствие единых обобщающих представлений о природе сложных веществ (и особенно о способе связи отдельных частей в их молекулах) в 1880-х годах.

[37] В двух следующих формулах разности температур должны быть заключены в скобки.— Примеч. ред. первого русского издания.

[38] Обращает на себя внимание планомерность и разносторонность анализа Вант-Гоффом поставленных проблем. Наиболее отчетливо проявляется это в главе о сродстве: каждый последующий ее раздел не просто тесно связан с остальными, а является органичной частью выполнения Вант-Гоффом программы исследования важного аспекта научного знания. Например, анализ электрической работы химических превращений логично вытекает из общей формулировки работы, которую может произвести сродство при химическом превращении, и дополняет три уже рассмотренных ранее Вант-Гоффом способа осуществления этой работы.

[39] Пользуясь современными обозначениями, следует написать 95,6° С, или 368,6 К.— Примеч. ред. первого русского издания.

## 2

## Химическое равновесие в системах газов и разбавленных растворов

[1] Настоящее исследование («L'équilibre chimique dans les systems gazeux ou dissous à l'etat dilué), имеющее большое значение для развития физической химии, было опубликовано в 1885 г. на французском языке в известном голландском журнале (Archives Neerlandaises des sciences exactes et naturelles, 1885, t. 20, l. 3) через год после появления «Очерков по химической динамике». Эти работы хорошо дополняют друг друга. Продолжая исследования химического равновесия, Вант-Гофф в рассматриваемых трудах заложил основы теории растворов. Именно здесь впервые была проведена голландским ученым аналогия между свойствами разбавленных растворов и газов, сформулирована теория осмотического давления и представление о полупро-

ницаемых перегородках. Здесь же Вант-Гофф предложил ввести коэффициент $i$ в созданную ранее теорию равновесия растворенных веществ. В 1886 г. в «Известиях Шведской академии наук» (т. 21, № 17) было опубликовано, также на французском языке, расширенное и дополненное издание этой работы. Оно включало в себя и абсолютно новый раздел «Общие свойства веществ в разбавленном состоянии». Название всей работы, опубликованной в «Известиях Шведской академии наук»,— «Законы химического равновесия в системах газов и разбавленных растворов».

Уже в 1887 г. в сокращенном виде эта работа была опубликована на немецком языке в первом томе нового международного физико-химического журнала («Zeitschrift für physikalische Chemie»). В 1900 г. в издававшейся в Лейпциге серии переводов на немецкий язык классических работ естествоиспытателей («Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften») был опубликован перевод цикла статей Вант-Гоффа «Законы химического равновесия в системах газов и разбавленных растворов». Вант-Гофф ознакомился с этим переводом (сделанным под редакцией известного физикохимика профессора Г. Бредига) и написал к нему три новых примечания.

Русский перевод этого труда, сделанный с текста, помещенного в голландском журнале, был опубликован «с разрешения автора» в 1902 г. в Москве под редакцией А. Н. Щукарева. Перевод назывался «Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов». В примечаниях к изданию перевода были помещены новые абзацы и целые разделы, которые Вант-Гофф ввел в текст, опубликованный в «Известиях Шведской академии наук».

В настоящем издании помещена основная часть материалов (текста и примечаний) публикации 1902 г. с определенными изменениями в стиле перевода и в расположении отдельных частей и разделов работы. Например, поскольку первая редакция разд. IX значительно отличается от второй (опубликованной в «Известиях Шведской академии наук») в настоящем издании, наряду с проверенным по оригиналу и отредактированным русским переводом этого раздела мы опубликовали его полный текст из шведского (и соответственно немецкого 1900 г.) издания. Работа Вант-Гоффа «Общие свойства веществ в разбавленном состоянии» впервые была помещена в «Известиях Шведской академии наук». Поэтому в настоящем издании (как и в первом русском) эта работа опубликована отдельно от текста других статей цикла «Химическое равновесие в системах газов и разбавленных растворов».

Бóльшая часть примечаний, относящихся к сверке текстов первого (голландского) и второго (шведского) оригинальных изданий настоящей работы Вант-Гоффа, была сделана уже редактором первого русского перевода.

В настоящем издании были заново сопоставлены тексты публикаций голландского журнала и «Известий Шведской академии наук», а также немецкого перевода, просмотренного Вант-Гоффом. При этом естественно, что сделанный в наши дни перевод как основного текста, так и разночтений в содержании обоих изданий не всегда совпадает с текстом первого русского перевода. В первом русском переводе примечания в конце работы касались лишь разночтений текстов первой и второй редакций труда Вант-Гоффа. Поэтому, нетрудно заметить, что примечания в настоящем издании в значительной мере (по объему и по характеру) отличаются от примечаний в публикации 1902 г.

[2] Это место опущено в «Известиях Шведской академии наук» (и в отдельном немецком издании).

[3] Вант-Гофф упоминает закон Бойля—Мариотта и второй закон Гей-Люссака. Закон Бойля—Мариотта был открыт Бойлем в 1662 г., а через 14 лет независимо Мариоттом (1620—1684). Этим законом постулируется пропорциональность между давлением и концентрацией газов при постоянной температуре.

Второй закон Гей-Люссака окончательно был установлен в 1808 г. и получил название «закон простых кратных объемов». В соответствии с этим законом образование газообразных веществ происходит при наиболее простом целочисленном отношении объемов взаимодействующих газов.

[4] В немецком издании 1900 г. здесь приведены слова: «...которое в дальнейшем мы назовем уравнением Гульдберга и Вааге».

[5] Текст шведского и немецкого изданий, который отсутствует в голландском журнале: «Вывести законы равновесия однородных и разнородных систем в случае сколь угодно разбавленных растворов. Полученные при этом соотношения хорошо

согласуются с результатами экспериментов. Чтобы выразить этот результат кратко, замечу, что уравнение (2) остается справедливым и при этих условиях.

Уравнение Гульдберга и Вааге, строго справедливое для газообразных систем, по моему мнению, в случае растворов должно несколько измениться, приняв вид

$$C_{''}^{\Sigma C_{''} i_{''}} / C_{'}^{\Sigma C_{'} i_{'}} = K''.$$

После описания протекания равновесия в шведском и немецком изданиях следует более детальное выяснение физического смысла коэффициента $i$. Величина $i$ этого выражения в конечном счете зависит от природы растворителя и растворенного вещества. Для газов значение $i$ равно единице. При этом получается уравнение Гульдберга и Вааге. Для растворенных в воде веществ величина $i$ равна значению молекулярного понижения температуры замерзания данного тела, деленному на 18,5. Уточнения для определения величины $i$ конкретных растворов я приведу несколько позже».

[6] Редактор русского перевода 1902 г., для того чтобы сделать более понятными математические формулы, используемые Я. Г. Вант-Гоффом, заменил «своеобразную символику оригинала», по его выражению, дифференциальными уравнениями «без особого отличия частных производных». Это изменение символики сохранено и в настоящем издании.

[7] Представление о полупроницаемых перегородках — мембранах широко используется в настоящее время не только для проведения теоретических анализов. На этом принципе основано сейчас получение нескольких веществ в одном реакторе (например, мембранно-каталитические процессы).

[8] «Это доказательство нужно заменить кинетическим»,— примечание Вант-Гоффа к немецкому изданию 1900 г.

[9] Выражение Вант-Гоффа «в среднем $a = 1/237$» неточно по двум соображениям. Во-первых, рядом в табл. ⟨3⟩ приведено значение $a$, равное 235 и 259. Поэтому следует отметить, что $a$ не 237, 1/237 — это форма записи увеличения осмотического давления при повышении температуры на один градус. Тем более что на следующей странице Вант-Гофф приводит значение $a$ в иной записи, вполне соответствующей помещенной в табл. ⟨4⟩: «Величина 228 достаточно близка к теоретической (273)». Во-вторых, в вычисления Вант-Гоффа, очевидно, вкралась неточность. Согласно проверке приведенных им табличных данных, среднее значение величин в последнем столбце таблицы должно быть 247, а не 237. В таком случае наблюдается еще более точное совпадение полученных величин и определенных с помощью закона Гей-Люссака.

[10] «Такое соответствие будет еще лучшим, если учитывать расширение раствора (с температурой)».— Примеч. Вант-Гоффа к немецкому изданию 1900 г.

[11] «При теоретическом выводе следует учесть, что притяжение растворителя к растворенному веществу не зависит от температуры».— Примеч. Вант-Гоффа к немецкому изданию 1900 г.

[12] Под «конденсированными» телами или системами здесь подразумеваются тела или системы, не изменяющие во время реакции своей концентрации, т. е. преимущественно твердые тела или их смеси.— Примеч. ред. первого русского перевода.

[13] В шведском издании (и соответственно в немецком 1900 г.) после таблицы добавлен следующий текст: «Таким образом, заметно совпадение величин $i$, определенных различным образом; их отклонение находится в пределах экспериментальных ошибок».

[14] В шведском издании здесь добавлено: «Поскольку я в этом случае получаю соотношение $(C_3^{i_3} \cdot C_4^{i_4})/(C_1^{i_1} \cdot C_2^{i_2}) = K$, то единственное различие между этими выражениями состоит в том, что Гульдберг и Вааге используют отношение концентраций (активных масс), в то время как предлагаемая мной теория заменяет их концентрациями, возведенными в соответствующую для каждого растворенного вещества степень, сохраняя простое отношение концентраций только для газов».

[15] В этом месте шведского издания добавлено следующее: «Мы видим, что теория Гульдберга и Вааге, наоборот, в обоих случаях приводит к уравнению $x = ky$».

[16] Этого отрывка нет в шведском издании, и вслед за уравнением Гульдберга и Вааге там идут слова: «После того как мы сравнили нашу теорию с двумя крайними случаями...».

[17] В обоих рассмотренных случаях в шведском издании приведены вычисления постоянной, которые дали ее следующие значения:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| I | 0,043 | 0,0428 | 0,0418 | 0,0413 |
| II | 0,0247 | 0,025 | 0,0256 | 0,0262 |

[18] Начало этого раздела в шведском издании изложено так: «Если для проверки полученных уравнений рассмотрим опыты, обнаруживающие влияние температуры на равновесие, то необходимо будет учесть, что найденные соотношения прилагаются не только к случаям химического равновесия, но...».

[19] В шведском варианте работы порядок изложения материала несколько иной: сначала рассматривается условие ($q = 0$) и описываются опыты Алексеева и Ле Шателье. После этого анализируются случаи, когда $q > 0$ и $q < 0$. Кроме того, подробнее рассмотрена зависимость изменения концентрации от температуры: «Полученное соотношение

$$d \lg C/dT = q/2iT^2 \tag{1}$$

позволяет исследовать вопрос количественно и вычислить, например, величины $q$ — скрытой теплоты растворения, заранее используя значения растворимости тела при двух различных температурах, когда $i$ известно. Для этого возьмем интеграл уравнения (1)

$$\ln C = -q/2iT + \text{const},$$

откуда

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{q}{2i}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

где $C_1/C_2$ — отношение растворимости при температурах $T_1$ и $T_2$. Отсюда выходит, что

$$q = \frac{2iT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{C_1}{C_2}».$$

[20] «В данной таблице содержатся величины растворимости в процентах рядом с соответствующей температурой, выраженной в градусах Цельсия. Кроме того, приведены величины $q$, как рассчитанные по этим данным, так и непосредственно определенные из калориметрических наблюдений (но разделенные на 1000 и отнесенные к молекулярным количествам)». В настоящем издании в таблице сняты сноски на оригинальные работы, в которых были получены приведенные результаты. Это сделано по двум причинам: 1) в оригинале большинство ссылок приведено без достаточного библиографического описания, что затрудняет их поиск; 2) нередко ссылки, приведенные в различных графах таблицы, не содержат сведений, ради которых они должны быть приведены.

[21] В шведском и немецком изданиях дальнейшее изложение материала (до разд. II) выглядит следующим образом:

«Рассмотрим интегральное выражение

$$\ln K = -q/2T + \text{const}$$

и

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

откуда следует

$$q = \frac{2T_1T_2}{T_2 - T_1}(\ln K_2 - \ln K_1).$$

Величину $q$ можно определить, считая в рассматриваемом случае

$$\ln K_2 - \ln K_1 = (5{,}795 \text{ или } 5{,}865)\,[\ln (C_{II}/C_{I})_{T_2} - \ln (C_{II}/C_{I})_{T_1}].$$

Отсюда значения теплоты перехода второй системы в первую: 3848 и 3644».

[22] В шведском издании его доказательство изложено подробнее:

$$«K = C^{3,8},$$

где $C$ — концентрация иодистого калия. Применяя интегральное выражение, получаем

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

величину $q$ можно записать в виде ⟨уравнения⟩

$$q = \frac{7{,}6T_1T_2}{T_2 - T_1}\,[\ln (C)_{T_2} - \ln (C)_{T_1}].$$

По этому уравнению рассчитаны величины $q$ с использованием каждый раз обоих соседних значений. Эти результаты помещены в таблице. Среднее значение $q$ составляет 15 130».

[23] Остальные разночтения между первым и вторым изданиями текста мы не приводим в примечаниях, поскольку следующая работа, опубликованная в настоящем издании,— статья «Электрические условия химического равновесия» из «Известий Шведской академии наук» за 1886 г.

## 3

## Электрические условия химического равновесия

[1] Эта работа («Conditions électriques de l'équilibre chimique») впервые была опубликована отдельной статьей в «Известиях Шведской академии наук» в 1886 г. (Kgl. svenska vetenskapsakad. handl., 1886, N 17, p. 50—58). Однако некоторые ее положения увидели свет годом раньше при первой публикации труда Вант-Гоффа «Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов» (Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, 1885, t. 20, l. 3).

В настоящем издании приведен первый вариант публикации. Данный перевод сделан с издания 1886 г. (на французском языке). Нельзя не заметить тесной связи между этой статьей, в которой рассматривается новый аспект анализа химического равновесия — его электрические условия, и предыдущей работой Вант-Гоффа. При этом автор глубоко анализирует природу и характер проявления связи электрических и термодинамических параметров реакционных систем. В этой работе Вант-Гофф на основании термодинамических представлений и исходя из рассмотрения электрических условий равновесия сформулировал два основополагающих закона этого процесса при постоянной и переменной температуре. Приведенное им выражение константы равновесия дает основание для практического определения ЭДС превращений в гальванических элементах. Эта работа имела большое значение для создания теории электродвижущих сил гальванических элементов: оказалось, что ЭДС может быть охарактеризована работой или свободной энергией химического процесса в элементе, а определение ЭДС стало существенным методом изучения химического сродства.

Эта статья Вант-Гоффа существенно обогатила распространенное до этого в химии представление о природе равновесия и стимулировала появление новых работ по термодинамике газо- и жидкофазных систем.

[2] Речь идет о работе 2 разд. I.

[3] Вывод уравнения изохоры на основе проанализированных Вант-Гоффом электрических условий химического равновесия действительно показывает правильность введенных им представлений о тесной связи основных электрических и термодинамических параметров химического равновесия. С другой стороны, подобная проверка подтверждала справедливость выведенного лишь за два года до появления настоящей работы уравнения изохоры, столь широко используемого в настоящее время.

Одно дело вывести закон на основании теоретических положений (или вообще записать его без вывода), как это было сделано Вант-Гоффом в «Очерках по химической динамике» (см. примеч. 18 к работе 1 разд. I) и совсем другое дело показать об-

щий характер этого уравнения — его вывод на основании анализа условий многочисленных химических равновесий, как это сделано в настоящей работе. Стоит лишь отметить, что в опубликованной на год раньше статье Вант-Гоффа в голландском журнале «Archives néerlandaises des sciences exactes et naturalles» вывод уравнения изохоры не был приведен как доказательство справедливости корреляции между электрическими свойствами системы и проявлением химического равновесия.

И лишь после такого «двойного» доказательства правомерности единого рассмотрения электрических и термодинамических характеристик реакционной системы Вант-Гофф начинает широко использовать измерение ЭДС для исследования химического равновесия.

[4] Введение Вант-Гоффом этой закономерности имело большое значение для развития учения о химическом равновесии. Оно позволило выразить работу сродства при помощи электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента и сделало практически измерение электродвижущей силы способом исследования химических равновесий. В настоящей работе Вант-Гофф приводит наглядные примеры таких расчетов.

## 4

## Общие свойства веществ в разбавленном состоянии

[1] Эта работа («Une propriété générale de la matière dilué») впервые была опубликована в «Известиях Шведской академии наук» в 1886 г. (Kgl. svenska vetenkapsakad. handl., 1886, Bd. 21, N 17, p. 42—49) в серии, имеющей общее название «Законы химического равновесия в разбавленном состоянии, газообразном или в растворах» (см. работы 2, 3 разд. I настоящего издания). Эта статья была переведена на немецкий язык в уже упоминавшемся издании под редакцией Г. Бредига (1900 г.). На русском языке она появилась под редакцией А. Н. Шукарева в книге «Вант-Гофф Я. Г. Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов» (М., 1902). В настоящем издании дан новый перевод работы.

Как и в других публикациях этой серии, здесь Вант-Гофф рассматривает общие свойства растворов, обусловливающие их поведение в различных условиях на основании физических представлений о роли растворителя, равенстве газового и осмотического давлений, зависимости осмотического давления от понижения точки замерзания и т. д.

Кроме того, он показывает применимость к разбавленным растворам закономерностей, открытых для газов (как, например, законы Бойля и Гей-Люссака). Это развивает положения, высказанные Вант-Гоффом в первой статье настоящего цикла.

[2] Работа 2 разд. I настоящего издания.

[3] Эта явно противоречивая фраза, в которой вторая часть опровергает первую, подчеркивает вторичность настоящей работы по сравнению с первой статьей цикла, опубликованного в «Известиях Шведской академии» (см. работу 2 разд. I настоящего издания).

[4] Основываясь на изучении явления осмоса, Вант-Гофф использовал идею полупроницаемой перегородки для выявления аналогичных термодинамических свойств газов и растворов (см. также примечания к работе 1 разд. I).

[5] В настоящем издании работа 2 разд. I.

[6] Постановка этой проблемы имеет исключительно важное значение для достижения основной цели Вант-Гоффа: доказать общность свойств газов и разбавленных растворов. Это позволяло бы использовать для изучения свойств растворов основные законы и строгую математическую доказательность теории газов.

[7] Здесь Вант-Гофф использует модель нереальной тепловой машины, основной частью которой является полупроницаемый поршень — идеальная аналогия реальной полупроницаемой перегородки. Такая модель позволяла теоретически проанализировать обратимый процесс — извлечение одного реагента из смеси без изменения состояния других. Такое теоретическое построение — фантастическая тепловая машина, впервые примененное Вант-Гоффом в работе «Химическое равновесие в системе газов и разбавленных растворов» (см. работу 2 в разд. I настоящего издания), позволило ввести общий метод термодинамического проведения химического процесса. Эта модель, получившая название «ящик Вант-Гоффа», позволила представить хими-

ческий процесс аналогично тепловой машине Карно, в которой вместо пара «работали» реагирующие вещества. Тем самым Вант-Гоффу удалось весьма обоснованно использовать термодинамические законы для описания равновесия химических превращений. Метод «ящика Вант-Гоффа» в конце XIX в. широко использовался в химической термодинамике для осуществления круговых процессов, которые позволили проводить строгие определения термодинамических характеристик химических систем: константа равновесия, теплота процесса, работа реакции, свободная энергия системы и другие (см. также кн.: *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977, с. 121—126, 142—144).

[8] Для удобства сопоставления получающихся в этой работе формул в настоящем издании некоторые символы несколько изменены, введена их дополнительная индексация, даны современные обозначения логарифмов.

[9] Постраничные подстрочные примечания в этой работе сделаны Вант-Гоффом.

## 5

## О наступлении критических явлений при химическом разложении

[1] Это небольшое сообщение («Über das Eintreten der kritischen Erscheinungen bei chemischer Zersetzung») поступило в Немецкое химическое общество 18 июля 1885 г. (Ber. Dtsch. chem. Ges, 1885, Jg. 18, S. 2088—2090). Оно посвящено очень интересной теме — установлению аналогии между физическими и химическими явлениями. Эта тема давно интересовала Вант-Гоффа. Много страниц посвящено ей в «Очерках по химической динамике» и в трех исследованиях равновесий «в системах газов и разбавленных растворов», опубликованных в настоящем издании (работы 2—4). Работа 4 опубликована несколько позже, чем настоящая заметка. Однако мы специально поменяли эти две статьи местами в настоящем издании, поскольку работы 2—4, помещенные в разд. I, рассматривались Вант-Гоффом как единый цикл исследований. По своей тематике эта заметка примыкает к изучению условий равновесия в системах газов и разбавленных растворов. Здесь предпринята попытка экспериментального установления при определенных условиях идентичности свойств газовой и жидкой фаз, что позволяло применять газовые законы для исследования растворов. Вант-Гофф стремился подтвердить экспериментально аналогию свойств газов и растворов, более подробно рассмотренную им позже с использованием представления об осмотическом давлении и фантастической (идеальной) тепловой машине.

## 6

## Точка перехода при химическом разложении

[1] Эта статья (Die Umwandlungstemperatur bei chemischen Zersetzung.— Ztschr. physik. Chem., 1887, Bd. 1, H. 1, S.165—185), написанная Вант-Гоффом вместе с сотрудником по лаборатории химии Амстердамского университета Ч. М. ван Девентером, была посвящена изучению конденсированных систем. Впервые к этой теме Вант-Гофф обратился в начале 1880-х годов в «Очерках по химической динамике». Вант-Гофф описал обнаруженное им вместе с Райхером появление «точки перехода», отражающее инвариантность системы, тогда же Вант-Гоффом был сформулирован «закон несовместимости» конденсированных систем (при равновесии имеется точка перехода, ниже которой существует лишь одна система, а выше — только другая). В настоящей работе проводится дальнейшее исследование конденсированных систем, дан исторический обзор и теоретическое обоснование «точки перехода» при равновесиях, рассмотрены экспериментальные определения «точек перехода» при образовании и разложении некоторых двойных солей: астраханита, ацетата кальция и меди, натрийаммонийрацемата.

[2] Здесь Вант-Гофф вновь исходит из своей концепции об общности характера химических и физических явлений, взаимно дополняющих друг друга, при анализе превращения веществ (см. работы 1—5 разд. I настоящего издания). Это является отражением более широких представлений голландского ученого об отсутствии резкой

границы между физикой и химией, о взаимосвязи этих наук в процессе исторического развития. Все это нашло развитие в созданной Вант-Гоффом в 1900 г. классификации наук о неорганической природе.

[3] Это одно из первых применений Вант-Гоффом результатов теоретических исследований для объяснения технологических процессов. Вант-Гофф, получивший до поступления в университет химико-технологическое образование в Политехникуме Делфта, хорошо понимал необходимость поставить промышленное производство химических продуктов на научную основу. Начатые им в 1896 г. в лаборатории Амстердамского университета работы по изучению соляных равновесий (к которым и относится настоящая статья) позволили уточнить многие положения теории химических равновесий, развитой Вант-Гоффом ранее в двух основополагающих исследованиях (см. работы 1 и 2 в настоящем издании). Комментируемая работа заложила основу для использования в промышленности результатов исследований, проведенных Вант-Гоффом.

В 1905 г. Вант-Гофф стал одним из организаторов Союза научного исследования германских калийных месторождений. «Лабораторная работа, проведенная с несколькими граммами вещества, оправдывается в промышленности при работе со многими килограммами»,— писал Вант-Гофф. В 1905 и 1909 гг. увидели свет две части книги «Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей» (под таким названием она была опубликована на русском языке в 1936 г.), написанной Вант-Гоффом с сотрудниками.

В дальнейшем изучение соляных равновесий было продолжено в нашей стране под руководством Н. С. Курнакова.

## 7

### О случае химического разложения, обусловленного давлением

[1] Эта статья («Ueber einen Fall durch Druck bewirhter chemischer Zersetzung»), написанная Вант-Гоффом совместно с В. Спрингом, перед помещением в первый номер начавшего выходить в 1887 г. международного «Журнала физической химии» (Ztschr. physik. Chem., 1887, Bd. 1, S. 227—230) была отредактирована одним из издателей этого журнала, известным немецким физикохимиком В.Оствальдом, о чем свидетельствуют инициалы В. О., помещенные после текста статьи. Как и большинство произведений Вант-Гоффа, эта работа посвящена изучению динамических условий существования химических систем. В этом исследовании Вант-Гофф развивает и проверяет на иных экспериментальных системах (и при иных условиях) изложенные в предыдущей публикации настоящего издания представления о природе перехода в системах двойных солей (см. работу 6 разд. I).

В настоящей статье рассматривается влияние повышенного давления (порядка 6000 атм) и изменения температуры на свойства двойной соли — ацетата кальция — меди. Сделанный авторами вывод о прямой зависимости скорости разложения двойной соли от величины давления и температуры показывает возможность применения основных закономерностей химической динамики, разработанных Вант-Гоффом, для нормальных условий превращений и для реакций, протекающих при повышенных давлениях (несколько тысяч атмосфер). Этот важный вывод позволил в дальнейшем Вант-Гоффу исследовать природу химических равновесий и условия образования соляных месторождений, а Спрингу изучать поведение веществ при больших давлениях и проанализировать проблему химического сродства.

Настоящая работа удачно дополняет предыдущее исследование Вант-Гоффа (см. работу 6 разд. I). Она образует с ним цикл статей о влиянии различных условий на разложение конденсированных систем — двойных солей. В этом цикле Вант-Гофф развивает созданные ранее представления о своеобразном явлении — существовании точки перехода.

[2] Для облегчения чтения текста настоящей работы некоторые обозначения формул соединений и их математическое описание (определение аналитическим путем физико-химических характеристик веществ) приведены здесь в более современном выражении, чем в оригинале статьи.

[3] В дальнейшем этим вопросом занимался преимущественно В. Спринг.

## 8

### Роль осмотического давления в аналогии между растворами и газами

[1] Эта обобщающая статья («Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen») является естественным продолжением помещенных в настоящем издании работ Вант-Гоффа (см. работы 1—4 разд. I). Выполненная в лаборатории Амстердамского университета, она поступила в редакцию вновь созданного журнала «Zeitschrift für physikalische Chemie» в сентябре 1887 г. и появилась в его первом номере (Ztschr. physik. Chem., 1887, Bd. 1, H. 5, S. 481—508). Эта статья имела принципиальное значение для создания теории разбавленных растворов, поскольку именно в ней была окончательно доказана на основании представления об осмотическом давлении возможность использования термодинамических газовых законов для описания физических свойств разбавленных растворов. Очень важным при этом оказалось использование Вант-Гоффом установленных Ф. Раулем экспериментальных значений величин понижения температур кипения или замерзания и давлений паров растворов.

Наибольшим успехом Вант-Гоффа в создании теории растворов, основные положения которой приведены в настоящей работе, оказалось объяснение с единой точки зрения вида взаимосвязи между природой раствора и его различными свойствами. В дальнейшем углубление теории шло по пути модификации (а не замены) ее основ, расширения и дополнения важных положений: например, введение Вант-Гоффом коэффициента активности $i$, который позволял приложить теорию к растворам сильных кислот и оснований. Этот коэффициент нашел свое физическое объяснение после создания Аррениусом в 1884—1887 гг. теории электролитической диссоциации.

Еще в марте 1887 г., т. е. за полгода до отправления этой статьи в «Zeitschrift für physikalische Chemie», Вант-Гофф получил письмо, в котором Аррениус объяснял, что $i$ зависит от величины степени диссоциации. Поэтому Вант-Гофф, публикуя настоящую работу, с полным правом мог писать о «глубокой аналогии, даже идентичности физических свойств» растворов и газов.

Установленные Вант-Гоффом положения теории растворов («физической», как ее стали впоследствии называть), обогащенные концепциями гидратной («химической») теории, легли в основу современных представлений о природе растворов. Теория растворов Вант-Гоффа оказалась, как и всякая подлинная научная теория, не отброшенной при последующем развитии науки, а лишь модифицированной (подробнее об этом см. кн.: *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977, с. 141—161).

[2] Эти слова оказались пророческими. В настоящее время во многих областях человеческой деятельности используются полупроницаемые мембраны. От одновременного синтеза двух различных веществ в одном реакторе до очистки медицинских препаратов — таков диапазон применения мембран в наши дни. Наибольшее распространение получили молекулярные сита-цеолиты.

[3] Здесь этот термин употреблен для отражения аналогии движения молекул растворителя с поведением газовой системы, описываемой положениями кинетической теории газов.

[4] Вывод закона Авогадро для разбавленных растворов при помощи модели идеальной тепловой машины (с растворенными веществами в качестве рабочего тела) позволил широко использовать термодинамические газовые законы при описании свойств разбавленных растворов. Это в свою очередь способствовало более глубокому исследованию условий равновесия в растворах, более широкому проникновению методов и представлений математики и физики в учение о растворах. Так совершенствовались связи химии с физикой в процессе их исторического развития. Проблема взаимосвязи физики и химии интересовала Вант-Гоффа на разных этапах его творческой деятельности.

[5] Здесь Вант-Гофф дал приближенное выражение уравнения газового состояния, впервые выведенного в 1834 г. Б. Клапейроном (1799—1864) — французским физиком и инженером. В 1870-х годах Д. И. Менделеев, исследуя поведение газов при очень высоких давлениях, вывел уравнение состояния газов в более общем виде, чем Клапейрон (см. кн.: Фигуровский Н. А. Дмитрий Иванович Менделеев. 2-е изд. М.:

Наука, 1984, с. 103—111). В настоящее время это соотношение называется уравнением состояния Клапейрона—Менделеева.

[6] Современное значение этой величины ($P$ выражается в мм рт. ст., а $V$ — в мл) составляет 62 360.

[7] В этой графе таблицы сняты ссылки на работы, из которых взяты значения скрытой теплоты плавления, поскольку в оригинале Вант-Гофф привел не всегда выверенные источники.

[8] Имеется в виду осмотическое давление.

[9] К. Гульдберг и П. Вааге — знаменитые норвежские ученые, сформулировавшие в наиболее общем виде положения закона действия масс, были профессорами университета в г. Христиании (ныне г. Осло) — столице Норвегии. Поскольку до 1905 г. Норвегия входила в состав Шведского государства, неудивительно, что Вант-Гофф назвал Гульдберга и Вааге шведскими учеными.

## 9

## О теории диссоциации электролитов

[1] Эта статья («Ueber die Dissoziationstheorie der Elektrolyte») — совместная работа Вант-Гоффа с его сотрудниками в химической лаборатории Амстердамского университета поступила в редакцию «Журнала физической химии» в сентябре 1888 г. и сразу же была опубликована (Ztschr. physik. Chem., 1888, Bd. 2, H. 10, S. 777—781). Она очень важна для укрепления положений теории растворов Ван-Гоффа и теории электролитической диссоциации, разработанной С. Аррениусом. В этой работе не только развиты на новом уровне положения теории разбавленных растворов, выдвинутых в ряде предыдущих исследований Вант-Гоффа (из напечатанных в настоящем издании это прежде всего работы 2 и 8 разд. I), но и проведено дополнительное экспериментальное подтверждение теории электролитической диссоциации. Результаты настоящего исследования внесли значительный вклад в признание химиками в 1890-х годах теории разбавленных растворов и теории электролитической диссоциации.

[2] Речь идет о предыдущей работе Вант-Гоффа, опубликованной в настоящем издании (статья 8 разд. I).

[3] Это соединение — циклическая непредельная спиртокислота — по составу близко к хинной кислоте. Она является сырьем для получения ароматических аминокислот — фенилаланина, тирозина, триптофана и некоторых других.

## 10

## Зависимость между осмотическим давлением, понижением точки замерзания и электропроводностью

[1] Эта работа («Beziehung zwischen dem osmotischen Druck, Gefrierpunktserniedrigung und elektrischer Leitfähigkeit») продолжает совместный с Л. Райхером цикл исследований Вант-Гоффа, посвященный экспериментальному подтверждению положений теории электролитической диссоциации. Авторы настоящего исследования, проведенного в химической лаборатории Амстердамского университета до февраля 1889 г., экспериментально определили значения электропроводности, осмотического давления и температур замерзания различных солей (преимущественно хлоридов, сульфатов лития, калия, стронция, магния, меди) при их значительном разбавлении (Ztschr. physik. Chem., 1889, Bd. 3, H. 3, S. 198—202). Найденные при этом величины относительного содержания ионов в растворе (широко использовавшиеся в то время различными исследователями — Аррениусом, Оствальдом, Кольраушем, де Вриесом — при изучении растворов электролитов) подтвердили положение Аррениуса о существовании значительной диссоциации веществ в растворах солей различной концентрации.

## 11

### Точка перехода при двойном разложении

[1] Эта работа («Die Umwandlungstemperatur bei der doppelten Zersetzung»), выполненная Вант-Гоффом с Л. Райхером в химической лаборатории Амстердамского университета, поступила в редакцию международного «Журнала физической химии» в апреле 1889 г. (Ztschr. physik. Chem., 1889, Bd. 3, H. 5, S. 482—487). Она появилась в том же томе журнала, что и предыдущая работа этих авторов (см. работу 10 разд. I настоящего издания). В это время Вант-Гофф одновременно занимался двумя большими исследовательскими темами — подтверждением теории электрической диссоциации при исследовании разбавленных растворов и изучением условий солевых равновесий. Правда, обе темы лежали в русле основной проблемы, занимавшей Вант-Гоффа на протяжении большей части его научной деятельности,—изучения химических равновесий в растворах.

Настоящая работа является продолжением начатых Вант-Гоффом еще в 1880-х годах и нашедших отражение в «Очерках по химической динамике» исследований солевых равновесий, которые развивались им в других работах, выполненных в университетской лаборатории Амстердама. Проведенное Вант-Гоффом здесь тщательное экспериментальное изучение точки перехода в различных растворах электролитов объединяет оба направления исследований (о которых говорилось выше), а также показывает возможность применения представлений теории электролитической диссоциации для изучения солевых равновесий.

[2] Это ссылка на приведенную в настоящем издании статью Вант-Гоффа (см. работу 6 разд. I).

[3] Ссылка на потребность германской калийной промышленности еще отчетливее указывает по сравнению с предыдущей работой (см. работу 6 разд. I настоящего издания) на технологическую направленность исследований солевых равновесий Вант-Гоффом в этот период.

## 12

### О зависимости между сродством в абсолютном измерении и величинами сродства по Оствальду

[1] Эта работе («Über die Beziehung zwischen der Affinität in absolutem Mass und Ostwald's Affinitätsgrössen») относится к циклу исследований, подтверждающих положения теории электролитической диссоциации, незадолго до этого выдвинутой С. Аррениусом (1884—1887 гг.). Исходя из положений этой теории, Вант-Гофф в настоящей работе (Ztschr. physik. Chem., 1889, Bd. 3, H. 6, S. 808—810) использует полученные Оствальдом значения постоянных сродства, характеризующих степень диссоциации преимущественно слабых электролитов, для выражения «сродства» как меры работы, совершаемой при реакции соединения ионов в кислоту. Для описания этого процесса Вант-Гофф использовал схему цикла обратимых превращений, протекающих при постоянной температуре (этот цикл подробно рассмотрен в предыдущих работах ученого— 3 и 4 разд. I этого издания). Полученные Вант-Гоффом результаты уточняют и дополняют высказанные Оствальдом представления о зависимости между величиной сродства и строением различных органических соединений.

[2] Здесь и далее выражение «сродство» употребляется в смысле «работа сродства».

[3] Вант-Гофф ссылается на работу, опубликованную в настоящем издании (см. статью 4 разд. I).

## 13

### О сущности осмотического давления. Ответ г. Лотару Мейеру

[1] Эта статья («Über das Wesen des osmotischen Drucks. Antwort zu Herrn Lothar Meyer») имеет особое значение для творчества Вант-Гоффа. Понятие об осмотическом давлении играло принципиальную роль в построении голландским ученым основы тео-

рии растворов, которую впоследствии даже иногда называли «осмотической теорией растворов». Проведенная Вант-Гоффом последовательно аналогия между осмотическим и газовым давлениями, которая позволяла ученому применить термодинамические основы теории газов для построения теории разбавленных растворов, вызвала серьезные возражения у крупного немецкого химика Л. Мейера (1830—1895) — профессора университета в Тюбингене. Л. Мейер опубликовал статью (Ztschr. phys. Chem., 1890, Bd. 5, S. 23), в которой по-иному рассматривал сущность осмотического давления. Он в противоположность взглядам Вант-Гоффа полагал, что осмотическое давление обусловливается молекулами растворителя, а не растворенного вещества. Рассматривая широко используемый Вант-Гоффом пример 1%-ного водного раствора сахара, показавшего высокое осмотическое давление, Л. Мейер считал, что осмотическое давление создается за счет давления молекул воды, а не сахара, т. е. того вещества, для которого мембрана является проницаемой. Таким образом, не оспаривая выводов Вант-Гоффа о равенстве величин осмотического давления раствора (того же сахара) и газового давления при одинаковом количестве молекул в равных объемах, Мейер отрицал одинаковую природу этих видов давления. Вант-Гофф не приводит в настоящей работе (Ztschr. physik. Chem., 1890, Bd. 5, S. 174—177) убедительных возражений против доводов Мейера. В 1891 г. Мейер опять выступил против взглядов Вант-Гоффа на природу осмотического давления. Понимая уязвимость своих представлений, Вант-Гофф в ответе Мейеру в 1892 г. (равно как и в более поздних работах, например, в «Лекпиях физической и теоретической химии», 1899 г., а также в Нобелевской речи 1901 г.— см. статью 3 разд. III настоящего издания) уклоняется от точного обоснования природы и механизма проявления осмотического давления.

Критические выступления против представлений Вант-Гоффа о природе осмотического давления способствовали ограничению сферы применимости осмотической теории Вант-Гоффа сильно разбавленными растворами, в которых практически не проявляется природа компонентов конденсированной системы (см. также кн.: *Добротин Р.Б., Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977, с. 162—166).

[2] Из рассмотрения этого примера (керамической ячейки с полупроницаемой стенкой) видна нечеткость представлений Вант-Гоффа о природе осмотического давления. Достаточно обратить внимание на трудно объяснимую «инверсию» проницаемости стенки ячейки. Предпринятое Вант-Гоффом «упрощение» опыта привело к значительному усложнению его рассуждений, их нарочитости, запутанности и в конечном счете неправильности теоретических построений. Вант-Гофф делает ошибку, утверждая идентичность осмотического давления («сверхдавления») в системе лишь давлению одного из газов. Сделанная им оговорка о неправомерности некритического принятия сделанного им вывода не кажется убедительной. Вант-Гофф в дальнейшем не возвращался к подобному объяснению природы осмотического давления.

## 14

## О твердых растворах и определении молекулярного веса твердых тел

[1] Настоящая работа («Über feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern»), поступившая в редакцию «Журнала физической химии» в феврале 1890 г. (Ztschr. physik. Chem., 1890, Bd. 5, H. 4, S. 322—339), является очень важной как для понимания творчества Вант-Гоффа, так и для истории физической химии. В этом исследовании Вант-Гофф заложил основы теории твердых растворов, применив к твердым изоморфным смесям положения созданной им осмотической теории растворов. Оказалось, что во многих случаях проведение подобной аналогии (оправданность которой, правда, не получила у Вант-Гоффа теоретического обоснования) помогает определить важные физические характеристики веществ в твердом состоянии (в том числе получающихся при кристаллизации растворов): молекулярные веса, размеры молекул и т. д. Кроме того, с единой точки зрения Вант-Гоффу удалось рассмотреть при этом такие различные на первый взгляд вещества, как изоморфные твердые смеси, твердые кристаллогидраты, жидкие растворы.

Таким образом, с определенными изменениями и ограничениями осмотическая тео-

рия растворов Вант-Гоффа, как показано в этой статье, оказалась применимой к различным фазовым состояниям веществ.

После публикации настоящей работы появилась основа для более интенсивного исследования физических и химических свойств твердого состояния. Это имело большое значение для исследования солевых равновесий, проводимых в это время и позже самим Вант-Гоффом, а также и для последующего развития многих важных областей науки и техники.

Так, уже в начале XX в. учеными были найдены три полиморфные модификации железа, установлены температурные границы их существования, кристаллическая структура и свойства на основании теории твердых растворов.

Дальнейшее развитие теории твердых растворов, проведенное в 1900—1910 -х годах Н. С. Курнаковым на основе созданного им метода физико-химического анализа, позволило показать правильность представлений о нестехиометрическом характере ряда соединений. В настоящее время количество таких веществ (тесно связанных с твердыми растворами и названных Курнаковым «бертоллидами») необычайно возросло и нет оснований предполагать уменьшение темпов его роста в дальнейшем.

[2] Термин «депрессия» здесь обозначает понижение точки замерзания исследуемого раствора.

[3] В данном случае речь идет об ионах натрия.

[4] Здесь имеются в виду ионы серебра.

[5] Здесь Вант-Гофф вновь подчеркивает возможность практического использования полученных им результатов.

[6] Этот термин «беспокоящие причины» по своему смыслу близок широко используемому Вант-Гоффом в «Очерках по химической динамике» представлению о «возмущающих действиях», с помощью которого голландский физикохимик пытался исключить влияния, искажающие предполагаемый характер проявления свойств веществ. Но если в «Очерках по химической динамике» такими свойствами были химические (выражаемые через константы скоростей «нормального химического превращения»), то в настоящей работе речь идет о физических свойствах вещества. Так, Вант-Гофф подчеркивает, что методический прием сознательного упрощения рассматриваемого сложного явления, которое в его время не могло быть детально познано, применим для широкого круга объектов исследования.

## 15

## О количестве и природе так называемого озона, который образуется при медленном окислении фосфора

[1] Эта работа («Über die Menge und die Natur des sogennanten Osons, das sich bei langsamer Oxydation des Phosphors bildet») стоит несколько особняком от большинства исследований Вант-Гоффа, проведенных после публикации «Очерков по химической динамике» (см. работы 4—14— разд. I настоящего издания). Большое внимание в этих работах уделялось исследованию условий химического равновесия (преимущественно в системах разбавленных растворов), а также распространению осмотической теории растворов Вант-Гоффа на твердые гомогенные изоморфные смеси и на многокомпонентные системы солей.

В настоящей статье (Ztschr. phys. Chem., 1895, Bd. 16, H. 3, S. 411—416) продолжается очень интересная линия исследования Вант-Гоффом химических свойств газовых систем, начатая им с большим размахом в «Очерках по химической динамике».

Рассматривая проведенное в его лаборатории медленное окисление фосфора, серы и альдегида, сопровождаемое предельными явлениями, Вант-Гофф задался целью выявить природу частиц, действительно реагирующих с окисляемым веществом. Выдвигая не подтвердившееся впоследствии предположение о расщеплении при этом молекулярного кислорода на ионы, Вант-Гофф решил для проверки своих представлений изучить природу продукта, образующегося при медленном окислении фосфора. Наиболее интересным для современных химиков в этой работе является методика определения озона (по влиянию его, равно как и иных веществ, принимающих участие в процессе, на свечение фосфора, т. е. на предельные явления).

Таким образом, в этой работе Вант-Гофф одним из первых начал использовать предельные явления в газовых смесях для изучения их химических свойств. Впослед-

ствии Н. Н. Семенов и С. Хиншелвуд, идя по тому же пути, разработали основные положения теории цепных разветвленных реакций.

[2] К сожалению, такое принципиально правильное предположение было оставлено Вант-Гоффом. Это можно объяснить сильной приверженностью ученого в то время к теории электролитической диссоциации, в рамках которой он и пытался интерпретировать не только реакции в растворах, но и процессы, происходящие в газах.

[3] Имеются в виду ионы кислорода.

[4] Представление об усилении озоном свечения фосфора было впоследствии (конец 1920-х годов) подтверждено в работах школы Семенова (А. Ковальским), но вывод, сделанный на основании этого наблюдения Вант-Гоффом о природе продукта, образующегося при окислении фосфора, неточен. Проведенные с конца 1920-х годов и до настоящего времени исследования показали необычайно сложный характер протекающих в этом процессе отдельных реакций, в результате которых (хотя и довольно редко) образуется озон. Уровень развития химии в то время не позволил Вант-Гоффу до конца понять всю сложность избранного им для изучения процесса. Но многостадийность этого превращения и связь скоростей его отдельных стадий со специфической природой участвующих в них продуктов были ясны Вант-Гоффу.

[5] Это замечание Вант-Гоффа лишний раз указывает на встающие перед ним трудности не только в интерпретации экспериментального материала, но и при получении достоверных результатов. Общей причиной этих трудностей было несоответствие уровня развития химической науки и методов исследований в 1890-х годах сложности поставленной Вант-Гоффом задачи изучить механизм цепной разветвленной реакции.

[6] Хамелеоном (минеральным) здесь не совсем правильно называется марганцевокислый калий $KMnO_4$ за способность изменять свой цвет в различных реакциях окисления—восстановления. Первоначально так К. Шееле был назван марганцевистокислый калий $K_2MnO_4$.

[7] Под пламенем Вант-Гофф понимает здесь яркое свечение смеси фосфора с кислородом в колбе.

## 16

## К теории элемента превращения без метастабильной фазы

[1] Эта статья («Zur Theorie des Umwandlungselements ohne metastabile Phase») написана вместе с учеником Вант-Гоффа Э. Когеном и физико-химиком Г. Бредигом. Она поступила в редакцию «Журнала физической химии» 12 января 1895 г. (Ztschr. physik. Chem., 1895, Bd. 16, H. 3, S. 453—457). Настоящая работа продолжила цикл количественного рассмотрения условий химического равновесия на основе термодинамических представлений. Эти работы были проведены под руководством Вант-Гоффа в 80—90-х годах XIX в. В настоящем издании публикуется ряд таких исследований, начиная с «Очерков по химической динамике» (см. работу 1 разд. I). По существу, все работы настоящего издания, в которых анализируются условия химического равновесия, так или иначе посвящены этому вопросу (особенно труды 1—4, 6 11, 12 разд. I).

Авторы, рассмотрев способ определения электродвижущей силы в элементах, ток в которых возникал за счет значительной разницы в концентрациях находящихся в них растворов солей, показали применимость для этого случая соотношений, связывающих воедино термодинамические (теплоты разбавления солей) и электрохимические (ЭДС) характеристики исследуемых элементов.

[2] Имеется в виду приведенная в подстрочной ссылке статья Когена и Бредига.

[3] Нарисованная здесь картина существенно отличается от современных представлений.

## 17

## Понижение точки плавления хлорида магния добавлением посторонних веществ

[1] Настоящая работа («Die Schmelzpunktserniedrigung des Magnesiumchlorids durch Zusatz von Fremdkörprn») является закономерным следствием из проведенного ранее Вант-Гоффом с сотрудниками цикла исследований солевых равновесий. Поэтому она

помещена в настоящем издании с некоторым нарушением хронологии ее публикации (Ztschr. physik. Chem., 1897, Bd. 22, H. 4, S. 598—608) по сравнению с расположенной за ней здесь работой Вант-Гоффа. Обобщение этого направления исследований (некоторые из них приведены в настоящем издании) было дано Вант-Гоффом в книге «Лекции об образовании и разложении двойных солей», увидевшей свет в 1897 г.

Непосредственным поводом для появления этой статьи оказалась необходимость изучить растворимость солей, образующих отложения. Строгая направленность рассматриваемой работы определена поставленной перед Вант-Гоффом задачей: выяснить условия образования стассфуртских соляных месторождений (расположенных около г. Магдебурга, ныне на территории ГДР). Решение этой важной для развития науки и химической промышленности задачи было основной работой Вант-Гоффа в Прусской академии наук.

Основным методом исследования Вант-Гофф выбрал анализ понижения точки плавления хлорида магния в его расплавах с другими солями. Полученные экспериментальные результаты показали близкие значения молекулярного понижения точки плавления хлоридов магния, калия и натрия; аналогичные же величины для сульфатов калия и магния резко отличались от значений для хлоридов. Это позволило автору сделать выводы о поведении ряда важных для промышленного использования минералов при воздействии на них различных реагентов.

## 18

## О законе разбавления для солей

[1] Эта работа («Über das Verdünnungsgesetz bei Säuren»), выполненная Вант-Гоффом в конце амстердамского периода его деятельности (Ztschr. phys. Chem., 1895, Bd. 18, H. 2, S. 300—304), по своей тематике тесно связана с предыдущими работами по теории электролитической диссоциации растворов. Предложенное при этом Вант-Гоффом модифицированное соотношение между молекулярной электропроводностью и концентрацией раствора помогает расширить границы применения закона разбавления для различных солей. Еще в 1888 г. В. Оствальд сформулировал закон разбавления, который был им проверен для многих электролитов. Через шесть лет Бредиг установил, что этот закон прямо применим лишь для слабых электролитов. Для сильных же электролитов, как показал немецкий химик М. Рудольфи в 1895 г., было получено несколько иное выражение закона разбавления. В том же году Вант-Гофф модифицировал в настоящей статье формулу, предложенную Рудольфи, уделив большее внимание учету разбавления и концентрации неразложившейся соли.

## 19

## Гипс и ангидрит

[1] Настоящая работа («Gips und Anhydrit») является обобщением исследований, проведенных в Берлинской лаборатории Прусской академии наук под руководством Вант-Гоффа с конца 1890-х годов до 1903 г. (Ztschr. phys. Chem., 1903, Bd. 45, H. 3, S. 257—306). Она посвящена анализу важнейшей научной и технической проблемы: образования и превращений гипса, играющего столь значительную роль в строительной технике. Под руководством Вант-Гоффа силами его сотрудников по лаборатории показан конкретный пример применения фундаментальных физико-химических представлений для исследования свойств важных для строительства модификаций гипса: штукатурного и эстрихгипса. Техническая направленность этой работы очевидна, равно как и ее тесная связь с исследованием солевых равновесий кристаллогидратов, растворения ряда солей, в том числе и хлорида магния.

Используя полученный ранее материал о кристаллизации солей при насыщении их растворов другими веществами, Вант-Гофф в настоящей работе на основе фундаментального исследования проблемы сформулировал основные правила образования этих очень важных для практики солевых систем, изучил их физические и химические свойства. Основные положения настоящей работы Вант-Гоффа впоследствии были использованы

химиками для создания технологии получения строительных материалов на основе гипса.

[2] Мариенглас — безводный прозрачный кристаллический сульфат кальция.

[3] В приведенной таблице нами сняты затрудненные для расшифровки ссылки Вант-Гоффа на некоторые оригинальные работы. В скобках Вант-Гофф ссылается на недостаточно проверенные экспериментальные данные.

[4] При неоднократном посещении Вант-Гоффом Стассфуртских месторождений солей.

[5] Заметно целенаправленное изучение Вант-Гоффом актуальных проблем науки, имеющих принципиальное значение для развития промышленности. Его работам также присущ комплексный характер. Например, в рассматриваемом случае для выяснения условий химического равновесия в системах солей используются и результаты геохимического анализа соляных отложений.

[6] Большое значение имеет применение Вант-Гоффом более правильного с точки зрения химических знаний термина «алебастровый гипс», чем широко распространенного позже названия этого материала — «алебастр».

## РАЗДЕЛ II.

## СТЕРЕОХИМИЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### 1

### О новом синтезе пропионовой кислоты

[1] Статья («Ueber eine neue Synthese der Propionsäure») поступила в редакцию журнала Немецкого химического общества 8 августа 1873 г. из возглавлявшегося А. Кекуле Химического института Боннского университета. Она была первой печатной работой Вант-Гоффа (Ber. Dtsch. chem. Ges., 1873, Jg. 6, S. 1107—1108). Статья посвящена традиционной для школы Кекуле теме — синтезу органических кислот. Пропионовая кислота получена из щавелевой аналогично муравьиной. Вант-Гофф, вероятно, случайно выбрал для синтеза пропионовую кислоту. Однако этот выбор во многом определил в дальнейшем не только тему докторской диссертации Вант-Гоффа, но и направление его классических работ, заложивших основы стереохимии.

[2] Из этих уравнений реакции видно, что положения теории химического строения еще не стали в начале 1870-х годов общепризнанными. Это неудивительно, если учесть, что первая работа Вант-Гоффа выполнена в лаборатории А. Кекуле. Об отношении Кекуле к теории химического строения органических соединений см. кн.: *Быков Г. В.* Август Кекуле. Очерк жизни и деятельности. М.: Наука, 1964, с. 150—174.

### 2

### Некоторые факты, проливающие свет на историю открытия циануксусной кислоты

[1] В этой статье («Facts pour servir a l'histoire de l'acide cyanique») изложены основные экспериментальные результаты докторской диссертации Вант-Гоффа «Об изучении циануксусной кислоты и малоновой кислоты», защищенной в Утрехтском университете в декабре 1874 г. (Bull. Soc. chim. Paris, 1874, t. 22, p. 486). В ней обобщены результаты двух исследований Вант-Гоффа, ранее опубликованные в «Известиях немецкого химического общества» (Ber. Dtsch. chem. Ges., 1874, Jg. 7, S. 1382, 1571).

Обе статьи поступили из Химического института Боннского университета, возглавлявшегося Кекуле в октябре и ноябре 1874 г. Объектом исследования Вант-Гоффа продолжали оставаться кислоты с тремя атомами углерода в молекуле. Интерес к таким соединениям явно обусловил внимательное изучение Вант-Гоффом работы Вислиценуса «О строении молочных кислот». Молочные кислоты — трехуглеродные оксикислоты (см. также кн.: *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977, с. 46).

## 3

## О структурных формулах в пространстве

[1] Эта работа Вант-Гоффа («Sur les formules de structure dans l'espace») была опубликована в известном голландском научном журнале в 1874 г. (Arch. Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, 1874, t. 9, p. 445—454). Статья Вант-Гоффа была написана 5 сентября 1874 г. в г. Утрехте буквально через неделю после возвращения Вант-Гоффа из лаборатории А. Вюрца в Париже, где голландский химик познакомился с Жаком Ашилем Ле Белем (правда, об их беседах по проблемам стереохимии в литературе не сохранилось сведений). В сентябре также была написана Вант-Гоффом небольшая брошюра на голландском языке «Предположение применять в пространстве современные структурно-химические формулы вместе с примечанием об отношении между оптической вращательной способностью и химической конституцией органических соединений». В Утрехт Вант-Гофф вернулся, чтобы защитить докторскую диссертацию, посвященную изучению свойств и способов получения циануксусной и малоновой кислот. Идея об асимметрическом атоме углерода, положенная в основу представлений о расположении атомов в пространстве, возникла у Вант-Гоффа, по его словам, «под влиянием свежего воздуха» (см. кн.: *Блох М. А.* Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг.: НХТИ, 1923, с. 62) во время чтения статьи И. Вислиценуса «О строении молочных кислот», опубликованной в журнале «Анналы химии и фармации» в 1873 г. (Lieb. Ann., 1873, Bd. 167, S. 302—346). «Фраза из статьи Вислиценуса: «Факты вынуждают нас объяснять различие изомерных молекул с одинаковой структурной формулой различным положением их атомов в пространстве» — запала мне в память, и с тех пор я употреблял ее как девиз»,— вспоминал Вант-Гофф (цит. по кн.: *Быков Г. В.* История стереохимии органических соединений. М.: Наука, 1966, с. 63).

Идея углеродного тетраэдра, как и необходимость обратить пристальное внимание на пространственное строение молекул, обсуждалась учеными задолго до появления статьи Вислиценуса. Так, Л. Пастер обнаружил в 1848 г., что кристаллы виноградной кислоты, которые, в соответствии с ранее проведенными наблюдениями Мичерлиха, не вращают плоскость поляризации, гемиэдричны и представляют собой смесь двух видов кристаллов. Однако Пастер не знал, как построены пространственно молекулы оптически активных соединений, хотя отчетливо понимал, «что группировка атомов отвечает дисимметрическому порядку, не совпадающему со своим отображением» (см. кн.: *Быков Г. В.* Указ. соч., с. 20; *Пастер Л.* Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 1, с. 11. (Классики науки)).

Существенное значение для возникновения стереохимии имели некоторые более общие теоретические представления, предложенные химиками в 1860-х годах, не связанные непосредственно с изучением оптической активности органических соединений. Так, в том же 1862 г. А. М. Бутлеров для обоснования оставленной впоследствии гипотезы о различных единицах сродства у одного углеродного атома предположил, что атом углерода лежит в вершине углеродного тетраэдра, каждая из четырех плоскостей которого обусловливает связывание одного из атомов водорода. Через три года Кекуле (очевидно, не без влияния идеи Пастера о необходимости учета не только плоскостного расположения атомов) предложил записывать строение бензола с учетом относительного пространственного расположения его атомов.

Успехи в разработке представлений о пространственном строении молекул нашли отражение и в объяснении оптической изомерии. В 1865 г. В. В. Марковников считал, что в оптических изомерах одинаковое химическое строение (последовательность в плоскостном расположении атомов) связано с разной «физической группировкой атомов» (пространственным строением). Проведенные в 1860-х годах многочисленные исследования пространственного строения ряда соединений (представления об углеродном тетраэдре, выдвигавшиеся также в 1867 г. Кекуле, а в 1869 г. А. Розенштилем, А. Ладенбургом и Э. Патерно), а также изучение оптической изомерии обусловили столь определенный вывод Вислиценуса о невозможности объяснить оптическую изомерию молочных кислот без признания различного пространственного расположения их атомов. Таким образом, статья Вант-Гоффа была подготовлена всем ходом развития химии. Подтверждением этого могут служить слова В. В. Марковникова: «Теория строения хочет только рассматривать, каким образом распределяется сила химического сродства

между отдельными атомами... она отнюдь не желает касаться вопроса об относительном положении атомов в пространстве... это один из ближайших очередных вопросов, который должен быть разрешен так или иначе. Отрекаться от него, как то делает теория строения, невозможно» (*Марковников В. В.* Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 284).

Брошюру на голландском языке вместе со сделанными им моделями тетраэдрического атома углерода Вант-Гофф в 1874 г. послал крупнейшим химикам: А. Байеру, М. Бертло, А. М. Бутлерову, И. Вислиценусу, А. Гофману, А. Кекуле, Э. Франкланду.

В том же 1874 г. в ноябрьском номере бюллетеня Парижского химического общества (Bull. Soc. chim. Paris, 1874, t. 22, p. 337) была опубликована статья французского химика Ж. А. Ле Беля (который вместе с Вант-Гоффом работал в лаборатории А. Вюрца). Статья и брошюра Вант-Гоффа вместе со статьей Ле Беля «Об отношениях, которые существуют между атомными формулами органических тел и вращательной способностью их растворов» заложили основы стереохимии.

В 1875 г. расширенный и переработанный текст брошюры Вант-Гоффа был опубликован в Роттердаме на французском языке под названием «Химия в пространстве». Через два года появился немецкий перевод брошюры, выполненный учеником профессора И. Вислиценуса молодым химиком Ф. Германом. Предисловие к немецкому изданию было написано проф. И. Вислиценусом. Известный немецкий химик высоко оценил стереохимические представления Вант-Гоффа. Немецкий перевод брошюры назывался «Расположение атомов в пространстве». Он был переиздан трижды (1877, 1894, 1908 гг.). С последнего издания был сделан русский перевод этой работы Вант-Гоффа, опубликованный в 1911 г. в Москве. Немецкий перевод способствовал широкому распространению стереохимических представлений Вант-Гоффа среди химиков. Уже первый немецкий перевод в значительной мере отличался от содержания голландской брошюры. По словам Ф. Германа, он представлял немецким читателям не перевод брошюры, а ее «свободную переработку». Ф. Герман опустил некоторые положения работы Вант-Гоффа, а другие развил подробнее. Так в немецком переводе не нашли отражения рассмотренное Вант-Гоффом строение ароматических соединений, вопросы двухвалентности атома углерода и др. В то же время более подробно была проанализирована аналогия между оптически деятельными кристаллами и органическими соединениями (см. кн.: *Быков Г. В.* История стереохимии органических соединений. М.: Наука, 1966, с. 57—58).

Появление первых стереохимических работ Вант-Гоффа вызвало оживленную дискуссию среди химиков. Уже в 1875 г. Бертло попытался опровергнуть основное положение Вант-Гоффа: все оптически активные вещества содержат асимметрический атом углерода. Вант-Гофф вместе с Ле Белем путем тонких экспериментов доказали несостоятельность возражений Бертло. Во второй половине 1870-х годов против взглядов Вант-Гоффа выступил Герман Кольбе. Однако его бездоказательная критика не только не достигла своей цели, но, напротив, во многом способствовала признанию стереохимических представлений Вант-Гоффа. Помимо рассмотренных нами переработанных и исправленных переводов брошюры Вант-Гоффа нельзя не упомянуть о ее факсимильных классических изданиях. На немецком языке она была таким образом опубликована в приложении к подробной биографии Вант-Гоффа, изданной Э. Когеном в 1912 г. В 1963 г. идентичный перевод текста голландской брошюры был издан на английском языке в сборнике «Классики о теории химического строения» (США).

В СССР история стереохимии, и в частности обстоятельства появления основополагающей работы Вант-Гоффа, рассмотрена в монографиях: *Быков Г. В.* История стереохимии органических соединений. М.: Наука, 1966; *Он же.* История органической химии. М.: Химия, 1976, с. 46—56; *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977, с. 45—74. Перевод статьи, помещенной в настоящем издании, выполнен Г. В. Быковым и впервые помещен в его книге «История стереохимии органических соединений» (М.: Наука, 1966, с. 41—47). Он был сопоставлен при подготовке настоящей рукописи к печати с текстом оригинальной журнальной статьи и в ряде случаев исправлен.

[2] В настоящем переводе сохранена терминология Вант-Гоффа, приводимые им рядом в большинстве случаев формулы помогут разобраться, о каком соединении пишет автор.

## 4

## Идентичность стирола и циннамола, нового вещества из стиракса

[1] Настоящий доклад («Die Identität von Styrol und Cinnamol, ein neirer Körper aus Styrax») был прочитан на заседании Немецкого химического общества 21 декабря 1877 г. (Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1878, Jg. 9, S. 5—6). Он имеет очень большое значение для развития стереохимии и для анализа творчества Вант-Гоффа. Он сыграл важную роль в борьбе за признание учеными стереохимических представлений.

## 5

## К познанию стиракса

[1] Настоящее сообщение («Beiträge zur Kenntniss der Styrax»), сделанное в августе 1876 г. на заседании Немецкого химического общества (Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1876, Jg. 9, S. 1339—1341), является продолжением предыдущей работы, опубликованной в настоящем издании (см. статью 4 разд. II). В этой статье Вант-Гофф уточнил известные ему ранее экспериментальные доказательства абсолютной идентичности свойств и неактивности стирола, полученного различными способами, а также предпринял попытку точнее определить природу оптически активной примеси у полученного ранее Ш. Жераром и А. Кауром, а позднее Бертло «циннамола» — стирола.

[2] Метастирол — так называлась маслоподобная масса — продукт полимеризации стирола.

[3] Здесь говорится о «циннамоле», т. е. настоящем стироле.

[4] Чистым неактивным веществом, как показано, был стирол.

## 6

## О связи между оптической активностью и строением

[1] Настоящая проблемная статья («Über den Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und Constitution»), поступившая в редакцию «Известий Немецкого химического общества» 6 августа 1877 г. (Ber. Dtsch. chem. Ges., 1877, Jg. 10, S. 1620—1623),— аргументированный и полный достоинства ответ на грубое по форме и неправильное по существу выступление немецкого химика-органика Германа Кольбе. Кольбе обвинял Вант-Гоффа и Вислиценуса в незнании основ химии (J. prakt. Chem., 1887, Bd. 15, S. 473) за выдвижение и защиту стереохимических представлений. О полной победе положений стереохимической теории Вант-Гофф сообщил в статье «Положительные основания стереохимии» (см. настоящее издание — работа 9 разд. II).

[2] Выражение взято из статьи Кольбе «Знамение времени».

[3] Здесь имеются в виду микроорганизмы.

[4] Имеются в виду те же микроорганизмы.

[5] Под амиловым углеводородом автор понимает пентан.

## 7—8

## К познанию яблочных кислот

[1] Выступая на собрании Химического общества в Париже 19 марта 1875 г., Бертло в качестве примера, ставящего под сомнение стереохимические представления Вант-Гоффа и Ле Беля, привел наличие оптической активности у стирола. Ошибочность приведенных Бертло «доказательств» оптической активности стирола была наглядно продемонстрирована в работах Вант-Гоффа, опубликованных в 1876 г. (две из них приведены в настоящем издании — работы 5, 6 разд. II). Вслед за этим Вант-Гофф и Ле Бель в конце 70-х — начале 80-х годов провели серию экспериментальных работ по доказательству одного из основных положений стереохимической теории об определяющей роли асимметрического атома углерода в появлении оптической активности соединений. В публикуемых статьях о свойствах яблочных кислот («Beitrage zur Kenntnis der Apfelsäuren») Вант-Гофф приводит веские экспериментальные доказательства справедли-

вости (Ber. Dtsch. chem. Ges., 1885, Jg. 18, S. 2170—2172, 2713—2714) стереохимической теории.

[2] Имеется в виду едкий натр NaOH.

## 9

## Положительные основания стереохимии

[1] Настоящая статья («Les bases positives de la stéréochimie») могла бы быть названа «Двадцать лет истории одной теории». Она была опубликована в популярном научном журнале (Rev. generale des sciences, 1894, t. 5, N 8, p. 265—274). В этой статье удачно сочетается общий методологический подход автора к рассмотрению истории химии (как углубления представлений о составе веществ) с анализом особенностей развития стереохимических исследований. Статья способствовала популяризации и дальнейшему развитию стереохимических представлений.

В дальнейшем, еще при жизни Вант-Гоффа, детальное рассмотрение истории стереохимии было предпринято П. Вальденом в статье «Двадцать пять лет стереохимических исследований» (1900 г.) и самим Вант-Гоффом в статье «Стереохимия», написанной для Британской энциклопедии (1907 г.). Из последующих работ по истории стереохимии следует указать юбилейные статьи, посвященные пятидесятилетию этого научного направления, и единственную в наши дни монографию по истории стереохимии — книгу Г. В. Быкова «История стереохимии органических соединений» (М.: Наука, 1966). Работа Быкова (в которой содержится подробная библиография по истории стереохимии) явилась «преемницей» первой в мире книги по истории стереохимии, написанной отечественным ученым (*Безредка Ш. М.* Опыт истории развития стереохимических представлений. Одесса, 1892.)

[2] В публикуемом переводе индексы в приведенных формулах соединений для удобства чтения мы помещаем под символами элементов.

[3] В настоящее время установлены иные формулы этих соединений.

[4] В этой работе Вант-Гофф, не опровергая существование этой корреляции, приводит новые факты, показывающие для сложных органических соединений весьма приближенный характер расчетного метода Гюи и Крум-Брауна.

[5] Это уже прямое указание на необходимость глубокого исследования природы и характера постулированной Гюи и Крум-Брауном корреляции.

[6] Здесь в оригинале опечатка, нужно читать «криоскопии».

[7] Эта таблица содержит много неточностей в изображении формул и названий соединений.

[8] Вант-Гофф интересовался работами Вырубова и даже посвятил проверке результатов, полученных Вырубовым при исследовании одного из рацематов, специальную статью.

[9] Здесь Вант-Гофф употребляет неправильные названия веществ.

[10] В настоящее время *D*- и *L*-глюкаровые кислоты, называемые также сахарными, имеют общую формулу $HOOC—(CHOH)_4—COOH$.

[11] Названия такой кислоты не существует среди известных сейчас сахарных кислот.

[12] В настоящее время установлено, что формула *D*- и *L*-маннаровой (манносахарной) кислот такая же, как и других шестиуглеродных сахарных кислот.

## РАЗДЕЛ III

## ВЫСТУПЛЕНИЯ, ОБОБЩАЮЩИЕ И ПОЛЕМИЧЕСКИЕ СТАТЬИ, НЕКРОЛОГИ

### 1

### К теории растворов. Ответ Лотару Мейеру

[1] Настоящая статья («Zur Theorie der Lösungen. Antwort an Lothar Meyer»), законченная в марте 1902 г. Вант-Гоффом, в то время профессором Университета в Амстердаме, имела важное значение для укрепления предложенной им теории осмотического давления (Ztschr. phys. Chem., 1892, Bd. 9, H. 4, S. 477—486). Подзаголовок этой работы связан с именем известного немецкого химика Лотара Мейера — одного из самых решительных оппонентов теории осмотического давления. Начиная с 1890 г. Л. Мейер неоднократно выступал против одного из основных положений этой теории: рассмотрения осмотического давления аналогично газовому. Мейер же рассматривал осмотическое давление как давление вещества, проходящего через полупроницаемую перегородку.

Вант-Гофф в опубликованной в 1890 г. статье «О сущности осмотического давления» (см. работу 13 разд. I настоящего издания), по существу, отказался от рассмотрения природы осмотического давления. Для него самым главным была возможность на основании аналогии газового и осмотического давлений использовать хорошо разработанные термодинамические отношения, применимые для газов, к объяснению свойств растворов.

В 1891 г. Л. Мейер продолжал выступать с серьезной критикой одного из основных положений осмотической теории растворов. Вант-Гофф не мог дать ответа по существу и поэтому долгое время делал вид, что не обращает внимания на замечания Л. Мейера. Но к 1892 г. такое молчание могло быть истолковано химиками как слабость предложенной Вант-Гоффом теории растворов. Поэтому Аррениус неоднократно предлагал Вант-Гоффу выступить совместно в защиту новой теории. Однако Вант-Гофф решил сам опровергнуть доводы своих оппонентов (и в первую очередь Л. Мейера). Весной 1892 г. в редакцию одного из химических журналов поступил ответ Вант-Гоффа Л. Мейеру. Этот ответ обидел своим ироническим тоном Л. Мейера, однако не помог читателям разобраться в причине осмотического давления. В конце концов Вант-Гофф предложил отказаться от выяснения механизма этого явления.

Почти через десять лет в речи, произнесенной Вант-Гоффом при получении Нобелевской премии по химии в декабре 1901 г. (см. работу 3 разд. III настоящего издания), он уже ближе подошел к признанию механизма осмотического давления, основные черты которого предлагались Л. Мейером.

Настоящая полемическая статья показывает характер доводов Вант-Гоффа в защиту избранной аналогии, его уверенность в правильности если не самой модели, то использования этой аналогии для термодинамического обоснования теории растворов. Подробнее об этом см. кн.: *Блох М. А.* Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, с. 123—141; *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977, с. 161—165.

[2] Здесь ясно видна не только полемическая направленность работы Вант-Гоффа, но и раздражение против «дотошного» коллеги.

[3] Это изречение приведено в оригинале на латинском языке. Вант-Гофф окончил реальное училище, где древние языки не преподавались.

[4] Эта насмешка Вант-Гоффа, который не смог по существу опровергнуть возражений Л. Мейера, была очень обидна для признанного немецкого химика. Об этом сохранились упоминания в письмах Л. Мейера (см. кн.: *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф, с. 164).

[5] Более молодым коллегой Вант-Гофф назвал здесь себя.

[6] Рвотный камень — двойная основная соль сурьмы и калия $(2KO_2C—CH(OH)—CH(OH)CO_2(SbO) + H_2O)$ виннокаменной кислоты.

[7] В скобках Вант-Гофф привел результаты, которые значительно отличались от приводимых в таблице средних значений разности $i_{расч} — i_{эксп}$.

[8] Весьма спорным кажется это утверждение Вант-Гоффа, которое не помогает объяснить теорию, основанную на неправильной модели. Лучше всего характеризует правильность поставленных Мейером вопросов тот факт, что Вант-Гофф даже готов отказаться от выяснения природы предложенной им аналогии, оставив лишь термодинамический аппарат теории газов для рассмотрения условий равновесия в разбавленных растворах.

[9] Критика Л. Мейера заставила Вант-Гоффа весьма внимательно отнестись к проблеме влияния растворителя на установление равновесия в растворах. После этого был намечен путь сближения физической (осмотической) теории Вант-Гоффа с химической (гидратной) теорией растворов, одним из создателей которой был Д. И. Менделеев.

## 2

## Как возникла теория растворов

[1] Настоящий доклад Вант-Гоффа («Wie die Theorie der Lösungen entstanden») на заседании Немецкого химического общества 8 января 1894 г. (Ber. Dtsch. chem. Ges., 1894, Jg. 27, S. 6—19) можно рассматривать как один из заключительных аккордов в борьбе за признание теории растворов, в том числе осмотической теории Вант-Гоффа и теории электролитической диссоциации С. Аррениуса. Используя исторический материал, Вант-Гофф убедительно показал слушателям, среди которых были такие крупные ученые, как Г. Гельмгольц, В. Нернст, В. Оствальд, Э. Фишер и др., что применение газовых законов вполне допустимо для описания поведения сильно разбавленных растворов, а теорию электролитической диссоциации необходимо учитывать при рассмотрении свойств концентрированных растворов. Этот доклад явился также новым подтверждением необходимости тщательного анализа истории вопроса для лучшего понимания его современного состояния.

Впервые статья была опубликована (с сокращениями) на русском языке в книге: Всеобщая история химии. История учения о химическом процессе (пер. Б. Я. Розена и В. А. Крицмана) (М.: Наука, 1981, с. 427—436).

[2] Среди этих коллег важную роль играл Л. Мейер, о полемике с которым по вопросу механизма осмотического давления уже сообщалось в настоящем издании (см. примеч. к работе 13 разд. I и 1 разд. III).

[3] Имеется в виду тот же Л. Мейер.

[4] Краткое изложение содержания этой основополагающей брошюры Вант-Гоффа приведено в настоящем издании (см. работу 3 разд. II).

[5] Очевидно, такой оценкой этой работы Вант-Гоффом в значительной мере объясняется ее довольно малая известность среди химиков. «Воззрения в области органической химии» — одна из немногих монографий Вант-Гоффа, не переведенных на русский язык.

Двухтомный труд Вант-Гоффа интересен для современного исследования широким обобщением материала по органической химии, систематическим изучением зависимости между химическими свойствами веществ и их строением, которая и в настоящее время (в несколько иной формулировке) продолжает оставаться одной из важнейших проблем химии. Без четкого осознания этого положения, проведенного в «Ansichten...», было бы невозможно появление «Очерков по химической динамике» (см. не так давно появившийся перевод завершающего раздела «Воззрений в области органической химии» (пер. Р. Б. Добротина) в кн.: *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф, с. 224—238.

[6] В настоящем издании эта книга опубликована (см. работу 1 разд. I).

[7] Имеется в виду кн.: *Mitscherlich E.* Lehrbuch der Chemie. 4 Aufl. Bd. 1—2. B., 1844.

[8] Для Вант-Гоффа здесь важно не тщательное доказательство заряда ионов, а привлечение внимания химиков к необходимости учета при рассмотрении свойств растворов положений теории электролитической диссоциации.

[9] Столь осторожное утверждение в заключении, по-видимому, объясняется тем, что в тексте этой работы немало весьма спорных положений. Вант-Гофф не захотел поставить под сомнение полученные им результаты защитой еще не признанной в то время многими химиками теории электролитической диссоциации.

Вант-Гофф хорошо знал психологию своих коллег. Он действовал на весьма скептически настроенную научную аудиторию единственно верным путем. Настоящий ученый примет новую теорию, если удастся показать успешное применение ее для понимания особенностей протекания превращений веществ.

Соответственно ссылка на неожиданность полученного при этом результата в значительной мере продиктована «тактическими» соображениями и в меньшей степени — трудно прогнозируемым автором расширением сферы применимости положений теории электролитической диссоциации к довольно слабым электролитам: органическим соединениям.

## 3

## Осмотическое давление и химическое равновесие. Нобелевская речь

[1] Эта речь («Osmotic Pressure and Chemical Equilibrium») была произнесена Вант-Гоффом при получении им первой Нобелевской премии по химии, которая была присуждена Вант-Гоффу в 1901 г. «в признание огромной важности законов химической динамики и осмотического давления в растворах». Мы уже не раз в настоящем издании знакомились с выдвигаемыми Вант-Гоффом обоснованиями проводимой им аналогии между осмотическим давлением растворов и давлением газов. Эта речь является итоговой: в ней в сжатом виде приводятся вновь основные положения осмотической теории Вант-Гоффа и показывается ее общий характер. Замечательное значение осмотической теории Вант-Гоффа заключается в том, что на основе постулируемой ученым аналогии ему удалось установить существование взаимосвязей между такими различными характеристиками газов и растворов, как осмотическое давление, давление пара, температура кипения и замерзания растворов. Представление об осмотическом давлении дало возможность использовать термодинамические закономерности для объяснения поведения разбавленных растворов. Аналогия свойств газов и растворов способствовала развитию не только химии, но и многих других наук, в первую очередь физиологии, ботаники, медицины. На основе этой теории были исследованы устойчивость кровяных телец, характер движения соков в растениях и в животных тканях и другие явления. В начале 1910-х годов В. Оствальд писал: «Четверть века тому назад Вант-Гофф открытием аналогии между растворами и газами при помощи понятия осмотического давления сразу раскрыл дверь в громадное царство чистой и прикладной науки, развившееся тем временем вокруг этого понятия в главную часть общей или физической химии» (*Оствальд В.* Основы физической химии. М., 1914, с. XI). См. подробнее об этом в кн.: *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Указ. соч., с. 141—167.

В настоящем издании мы приводим перевод этой речи Я. Г. Вант-Гоффа, выполненный Л. П. Петровым и впервые опубликованный в кн.: *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф, с. 239—244. Мы помещаем эту речь Вант-Гоффа с некоторым нарушением хронологической зависимости по сравнению с помещенными после нее материалами. Но это необходимо сделать, поскольку данной речью заканчиваются в настоящем издании публикации Вант-Гоффа по проблеме осмотического давления (см. работы 8, 13 разд. I, 1, 2 разд. III).

## 4

## О возрастающем значении неорганической химии

[1] Настоящий доклад («Über die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie»), сделанный Вант-Гоффом на 70-м собрании Общества немецких естествоиспытателей и врачей в Дюссельдорфе в 1898 г. (Ztschr. anorg. Chemie, 1898, Bd. 18, S. 1), был посвящен выявлению основных направлений развития неорганической химии. Ознако-

мившись с материалами настоящего издания, можно заметить, что в конце XIX—начале XX в. Вант-Гофф нередко обращался к рассмотрению наиболее общих проблем развития науки. Вант-Гофф и ранее применял историко-научный материал для обоснования необходимости выбора оригинальной области исследования. Обстоятельные историко-научные обзоры предшествовали всем его основополагающим работам (от классической брошюры по стереохимии до изучения Стассфуртских соляных месторождений). Но только в 1890-х—1900-х годах он перешел к рассмотрению истории и методологии общих проблем и даже целых областей науки.

Настоящий доклад, освещающий специфику развития неорганической химии, сразу же после его публикации в одном из авторитетных химических журналов привлек внимание ученых не только в Германии. Уже в следующем году его перевод, сделанный Н. А. Голубицким, был опубликован в Журнале русского физико-химического общества (ЖРФХО, 1899, т. 31, вып. 2, отд. II, с. 25—34). Однако этот перевод был сделан малокачественно и не доносил до читателя особенности взглядов Вант-Гоффа. Поэтому в настоящем издании мы поместили новый перевод этой работы на русский язык.

[2] Подробнее об истории классификации органических соединений см. кн.: *Быков Г. В.* История органической химии. Открытие важнейших органических соединений. М.: Наука, 1978, с. 10—21.

[3] В настоящее время такая классификация естественных наук по принципу усложнения объектов исследования стала широко распространенной в исследованиях по методологии науки. (См. кн.: *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977, с. 178—195).

[4] По сравнению с описываемым Вант-Гоффом историческим периодом неорганическая химия в последующие годы сделала значительный качественный и количественный скачок. Однако указания на тенденции ее развития, сделанные Вант-Гоффом, интересны для решения двух задач: во-первых, для оценки характера научного творчества Вант-Гоффа; во-вторых, для показа возможностей прогнозирования развития химических знаний в XX в. на основе анализа истории одной из областей химии в XIX в.

[5] В настоящее время при решении вопроса о принципах разграничения различных областей химии эти подходы к классификации отдельных химических наук служат предметом интенсивного исследования. См. кн.: Методологические и философские проблемы химии/Под ред. Г. К. Борескова. Новосибирск: Наука, 1981. 311 с.

[6] Это утверждение показывает, что Вант-Гофф не склонен был в рассматриваемой работе детально анализировать особенности построения системы элементов и тем более решать приоритетные вопросы. Между тем к концу 1890-х годов система Менделеева получила уже весьма веские экспериментальные подтверждения и ее значение — основополагающее для развития химии — было понято многими учеными. Подробнее об истории создания и специфике построения периодической системы элементов см. кн.: *Семишин В. И.* Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. М.: Наука, 1971, с. 21—23.

[7] Имеется в виду XIX в.

[8] Широкому использованию весов для изучения химических превращений и определения состава различных веществ положил начало А. Лавуазье (1741—1794) во второй половине XVIII в. Ссылка Вант-Гоффа на Коппа вполне естественна, поскольку в конце XIX в. Герман Копп по праву считался наиболее признанным историком химии (см. кн.: *Крицман В. А.*, *Быков Г. В.*, Герман Копп. М.: Наука, 1978, с. 86—140).

[9] Здесь, подчеркивая статичность структурной формулы соединения, Вант-Гофф противопоставляет ее динамике протекания реакции. Такое противопоставление статики динамике для Вант-Гоффа является способом полемического заострения проблемы для привлечения внимания к развитию неорганической химии.

[10] Классификация и типология химических открытий довольно детально рассмотрена в статьях специального номера Журнала Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева (№ 6 за 1977 г.). В частности, там рассматриваются и весьма противоречивые взгляды на закономерность и случайность открытий, сделанных в различных областях химии и на разных этапах развития химических знаний.

[11] Метаргон — ошибочно «открытый» Рамзаем «новый газ», который, как было показано в дальнейшем, представлял смесь аргона и продуктов, образующихся при испарении смазки кранов в стеклянной аппаратуре для выделения инертных газов.

[12] Вант-Гофф правильно оценил роль электричества в совершенствовании методов получения химических продуктов. Хотя в наши дни при горении смеси газов можно получить температуры и выше 4000° (особенно перспективен в этом смысле гремучий газ, расчетная температура пламени которого может достигать 10 000°), наиболее удобным источником энергии для проведения химических превращений и в настоящее время является электричество.

[13] Представление о важности электрохимических исследований лишь для неорганической химии сейчас уже устарело. В настоящее время электрохимия органических соединений стала обширной самостоятельной областью исследования, а полярографический метод анализа, введенный в науку чешским ученым Я. Гейровским в 1922 г., широко применяется для изучения органических веществ и их превращений.

Вант-Гофф называет карбид кальция новым источником света, имея в виду ацетиленовые фонари, в которых ацетилен образовывался при реакции воды с карбидом кальция. Сейчас ацетиленовые фонари повсеместно заменены электрическими.

[14] Речь идет об алюминотермии — методе получения металлов и сплавов восстановлением оксидов металлов алюминием, сопровождающемся выделением большого количества теплоты.

[15] Бурное развитие геохимии в XX в. подтверждает этот прогноз Вант-Гоффа.

[16] Осторожность, с которой Вант-Гофф говорит в конце XIX в. о принятии теории электролитической диссоциации, наглядно показывает, какой сложной была борьба за утверждение необычных представлений, выдвинутых Аррениусом еще за полтора десятилетия до этого и поддерживаемых ко времени написания работы Вант-Гоффа уже многими известными учеными.

[17] Здесь имеется в виду физико-химическая лаборатория Лейпцигского университета, возглавляемая В. Оствальдом с 1887 г. В 1888 г. в этой лаборатории стал работать и другой известный физикохимик — В. Нернст; с этого времени лаборатория В. Оствальда в Лейпцигском университете стала важнейшим центром по изучению теории электролитической диссоциации и осмотической теории растворов.

В 1898 г. в Лейпциге был открыт построенный по проекту Оствальда и прекрасно оборудованный Физико-химический институт, в котором продолжались исследования в новой области химии.

[18] Последний абзац этой речи вполне естественно звучит в устах ученого, только за два года до этого избранного действительным членом Прусской академии наук в Берлине, выступающего к тому же на съезде Общества немецких естествоиспытателей и врачей.

## 5

## Развитие точных естественных наук в XIX в.

[1] Публикуемый доклад был прочитан, так же как и помещенное в настоящем издании сообщение о развитии неорганической химии в XIX в. (см. работу 4 разд. III), на съезде Общества немецких естествоиспытателей и врачей (72-й съезд в Аахене, 1900 г.). Этот доклад сразу же привлек внимание многих ученых широтой поставленных задач, оригинальным подходом к важной проблеме классификации наук и был опубликован в том же 1900 г. сразу в нескольких странах: в Лейпциге, Германия («Über die Entwicklung der exakten Wissenschaften im XIX Jahruhndert»), в Париже, Франция (Revue scientifique, 1900, t. 14, p. 641) и в Петербурге, Россия (Журнал русского физико-химического общества, 1900, т. 32, вып. 9, отд. II, с. 163—173). Бо́льшая часть первого русского перевода была опубликована в кн.: *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977, с. 245—258. В настоящем издании мы приводим отредактированный текст первого русского перевода.

[2] В несколько измененном виде подобное обоснование разделения наук на теоретические и прикладные сохранилось и до настоящего времени.

[3] Имеется в виду Политехническая школа (Политехникум) в г. Делфте, в которой Вант-Гофф обучался в 1869—1871 гг.

[4] Это конечно же полемическое преувеличение для того, чтобы показать относительно слабое обоснование главных положений физики и особенно химии по сравнению с законченностью «основных наук» математики. Многочисленные открытия в области высшей алгебры, геометрии, математического анализа и особенно механики, сделанные в XX в., показывают, как далеко от истины утверждение Вант-Гоффа об их совершенной законченности, которое к тому же не выдерживает критики и с философской точки зрения.

[5] Такого взгляда и в настоящее время придерживаются немало исследователей.

[6] За многие десятилетия до этого высказывания Ломоносов писал: «Химик без знания физики подобен человеку, который всего должен искать ощупом. И сии две науки так соединены между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут» (*Ломоносов М. В.* Полн. собр. соч. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1957, т. 10, с. 140).

[7] В настоящее время достижения кинетической теории газов во многом определяют уровень развития физики и химии. Некоторые лежащие в их основе неправильные положения (как, например, рассматриваемое Вант-Гоффом представление об эфире) были оставлены учеными в XX в.

[8] Сейчас они называются инфракрасными.

[9] В 1897 г. независимо английским физиком Дж. Дж. Томсоном (1856—1940) и немецким геофизиком Э. Вихертом (1861—1928) по отклонению катодных лучей в магнитном поле был открыт электрон, а термин «электрон» был введен ирландским физиком Д. Стоуни еще в 1891 г. Этим термином Стоуни назвал единицу электрического заряда, как положительного, так и отрицательного.

Правда уже в январе 1897 г. Э. Вихерт отмечал, что «электроны не являются атомами, известными из химии, поскольку их масса в 2000—4000 раз меньше атома водорода, самого легкого из известных в химии атомов (*Wichert E.* Schrift. phys—ökon. Gesellschaft zu Königsberg. Konigsberg, 1897, Jg. 38, S. 10).

Через 9 месяцев Вихерт уточнил, что масса этих частиц примерно в 1000—2000 раз меньше массы атома водорода. То, что открытие Вихерта было малоизвестно даже в Германии, доказывает факт, что в настоящей статье Вант-Гоффа нет упоминания об этом геофизике, работавшем в таких крупных научных центрах, как Кенигсберг и Геттинген. Поэтому определение электронов в рассматриваемой статье Вант-Гоффа, написанной в 1900 г., выглядит менее правильным, чем результаты Вихерта, полученные тремя годами ранее.

[10] При изложении истории правила соответственных состояний следовало упомянуть роль Коппа в изучении температуры сравнения физических свойств различных соединений (см. подробнее об этом кн.: *Крицман В. А., Быков Г. В.* Герман Копп. М.: Наука, 1978, с. 49—55).

[11] О связи расчетных схем определения физических свойств веществ с природой этих веществ подробнее см. в упомянутой работе В. А. Крицмана и Г. В. Быкова, а также в кн.: *Быков Г. В.* История органической химии. М.: Химия, 1976, с. 320—341.

[12] Имеется в виду получение электролизом расплава щелочей «кали» и «натра» Г. Дэви в 1807 г. металлических калия и натрия.

[13] Насколько неправомерен этот вывод Вант-Гоффа нетрудно убедиться, если учесть, что в наше время известно не 80, как при Вант-Гоффе, а 106 элементов, открыты способы получения новых не только долгоживущих, но и короткоживущих элементов, исследованы пути взаимопревращения элементов и методы нахождения изотопов. См. сб.: Открытие химических элементов. М.: Просвещение, 1980. 172 с.

[14] Вант-Гофф так назвал закон сохранения массы веществ при реакциях.

[15] С такой слишком прямолинейной оценкой влияния метода исследования на возникновение новых теоретических представлений в химии нельзя полностью согласиться. Этот вопрос освещается в статье: *Крицман В. А., Родный Н. И.* О периодизации в истории науки.— Вопр. истории естествознания и техники, 1971, вып. 2 (35), с. 16, а также в статьях специального выпуска ЖВХО (1977, т. 22, № 6).

[16] В настоящее время специалисты по физической химии получают в высших учебных заведениях углубленную физико-математическую подготовку.

[17] Работы в этом направлении широко проводятся в настоящее время. Они послужили основой для создания многих расчетных методов определения кинетических характеристик превращений.

[18] В этих строках дается удивительная по своей прозорливости оценка перспектив развития химической кинетики, которая полностью подтвердилась в XX в.

[19] Здесь ярко видно стремление Вант-Гоффа «спрямить» путь исторического развития, сделать его более логичным и тем самым лишить своеобразия. Вант-Гофф в своих методологических подходах неоправданно упрощает такие сложные процессы, как, например, эволюцию Земли.

## 6

### Памяти Роберта Вильгельма фон Бунзена (31 марта 1811 г.—16 августа 1899 г.)

[1] Этот некролог («Nachruf an Robert Wilhelm Bunsen») был опубликован в конце 1890 г. (Ztschr. f. Elektrochem., 1899, Bd. 6, N 12, S. 205—206). В конце 1890-х—начале 1900-х годов вопросы истории и методологии науки, которыми Вант-Гофф интересовался на протяжении всей своей научной работы, стали занимать все больше и больше места в его творчестве. Наряду с анализом этих вопросов в популярных и специальных статьях по истории широкого научного направления или области знания (см. предыдущие статьи настоящего раздела) Вант-Гофф старается понять особенности развития науки, анализируя жизнь и деятельность ее выдающихся представителей. Он пишет статьи, посвященные памяти выдающихся ученых, главным образом своих коллег физикохимиков разных стран (некоторые из них приведены в настоящем издании). Изучение жизни и творчества этих ученых привело Вант-Гоффа в начале XX в. к осознанию необходимости подготовки серии биографий знаменитых деятелей естествознания и техники. Изучая жизнь выдающихся ученых, Вант-Гофф стремился выявить истоки сделанных ими великих открытий (как Вант-Гофф заявил в докладе, сделанном в Мюнхене 2 октября 1905 г.).

[2] Имеется в виду Немецкое электрохимическое общество, почетным членом которого Вант-Гофф был избран 7 июня 1895 г.

[3] Ныне польский город Вроцлав.

## 7

### Лекция, посвященная памяти Рауля

[1] Причины, побудившие Вант-Гоффа в конце XIX в. и особенно в начале XX в. выступать с сообщениями о творческом пути скончавшихся крупных ученых, уже рассмотрены нами (см. примечания к работе 6 настоящего раздела). Добавим, что приглашение для выступления с докладом на заседании Лондонского химического общества, несомненно, означало высокое признание авторитета Вант-Гоффа как крупнейшего ученого. Вскоре после вручения 10 декабря 1901 г. первой Нобелевской премии по химии Вант-Гофф был приглашен в Лондон для чтения мемориальной лекции. Вант-Гофф до этого не раз встречался с английскими химиками; за Ла-Маншем высоко ценили его исследования. Из Лондона впервые к нему пришло международное признание заслуг — 2 февраля 1888 г. голландский ученый был избран почетным членом Лондонского химического общества, через три года он стал членом-корреспондентом Британской ассоциации развития науки и почетным членом Манчестерского литературно-философского общества. Наконец, 3 ноября 1893 г. Вант-Гоффу присуждается высшая награда Королевского общества — медаль Дэви. В 1897 г. Вант-Гофф был избран иностранным членом Королевского общества. Этой чести удостаивались ученые, которые внесли выдающийся вклад в развитие мировой науки. 16 марта 1900 г. Вант-Гофф был избран почетным членом Королевской ирландской академии. Через два года Вант-Гофф посетил Манчестер, где принял участие в заседании литературно-философского общества, посвященного 100-летию создания Дж. Дальтоном атомистики.

До конца жизни Вант-Гофф пользовался высочайшим авторитетом среди химиков всего мира и неизменной была признательность к нему со стороны английских химиков. 19 января 1903 г. Вант-Гоффа избрали почетным членом Кэмбриджского философского общества. 30 июня 1904 г. ему присудили степень почетного доктора наук колледжа Св. Троицы в Дублине. С начала декабря 1906 г. Вант-Гофф — почетный член Королевского института Великобритании.

В лекции Вант-Гоффа о научном творчестве французского физикохимика Рауля (Raoult — memorial lecture.— Trans. Chem. Soc., 1902, vol. 81, p. 969—981) достаточно подробно изложены его основные научные достижения и показана близость творческой манеры Рауля и самого Вант-Гоффа.

[2] Имеется в виду Великобритания. Рауля сначала оценили английские ученые, а лишь затем — французские.

[3] Названия учреждений, в которых сотрудничал Рауль, должности, которые он занимал, цитаты из его произведений и применявшиеся им термины приведены в оригинале по-французски.

[4] В настоящее время эта должность примерно соответствует должности старшего преподавателя.

[5] В наши дни эта должность соответствует примерно положению ассистента.

[6] Эта должность аналогична должности доцента в немецко- и англоязычных странах.

[7] Имеется в виду элемент Даниеля—Якоби, созданный в 1836—1840 гг.

[8] Специальный аппарат для разложения веществ гальваническим током.

[9] Так называлась Французская академия наук.

## АННОТИРОВАННЫЙ УКАЗАТЕЛЬ ИМЕН УЧЕНЫХ, ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ В ТРУДАХ Я. Г. ВАНТ-ГОФФА

АБЕЛЬ Н. (1802—1829) — норвежский математик, показал неразрешимость в радикалах алгебраических уравнений выше четвертой степени; разработал теорию эллиптических функций и изучил интегралы, которые в дальнейшем были названы его именем.

АВОГАДРО А. (1776—1856) — итальянский физик, один из создателей атомно-молекулярного учения. Выдвинул в 1811—1821 гг. основные положения молекулярной теории состава веществ, предложил точный метод определения относительных молекулярных весов веществ в газообразном состоянии (по отношению их плотностей). Сформулировал закономерность: в равных объемах различных газов содержится одинаковое число их молекул (известную ныне как закон Авогадро). О жизни и деятельности Авогадро см. кн.: *Быков Г. В.* Амедео Авогадро. М.: Наука, 1970. 183 с.

АДИ Р. Ж. — английский химик, сотрудник А. Ладенбурга.

АЛЕКСЕЕВ В. Ф. (1852—1919) — русский физикохимик, профессор Петербургского горного института. Внес существенный вклад в изучение природы растворов; исследовал зависимость поверхностного натяжения и взаимной растворимости различных жидкостей от температуры.

АНШЮЦ Р. (1852—1937) — немецкий химик-органик. Профессор химии в Боннском университете (1898—1922), ближайший ученик А. Кекуле. Исследовал состав и свойства многих органических соединений.

АРМСТРОНГ Э. Ф. (1878—1945) — физикохимик, сын известного английского химика А. Г. Армстронга; сотрудник Вант-Гоффа по лаборатории Прусской академии наук. Занимался изучением солевых равновесий.

АРРЕНИУС С. А. (1859—1927) — шведский физикохимик, создатель теории электролитической диссоциации, лауреат Нобелевской премии (1903 г.). Один из основателей (вместе с Вант-Гоффом и Оствальдом) международного «Журнала физической химии» («Zeitschrift fur physikalische Chemie»). Вант-Гофф ссылается на первые работы Аррениуса по изучению свойств растворов электролитов, в которых были изложены некоторые положения теории электролитической диссоциации. Подробнее о жизни и деятельности Аррениуса см. кн.: *Фигуровский Н. А.*, *Соловьев Ю. И.* Сванте Аррениус. М.: Изд-во АН СССР, 1959; *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Выдающиеся химики мира. М.: Книга, 1971, с. 294—300.

БАЙЕР А. (1835—1917) — немецкий химик-органик. Профессор университетов в Страссбурге и Мюнхене. Создатель «теории напряжения» — одной из важных теоретических систем строения и реакционной способности органических соединений. Подробнее см. кн.: *Быков Г. В.* История стереохимии органических соединений. М.: Наука, 1966, с. 101—106; *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Указ. соч., с. 231—234.

БЕКМАН Э. (1853—1923) — немецкий физикохимик, профессор университетов в Гиссене, Лейпциге и Эрлангене. Директор Института экспериментальной и фармацевтической химии в Берлине. Усовершенствовал разработанный Раулем метод определения температуры замерзания и ее понижения в растворе любых веществ разной концентрации. Этот метод позволял определять молекулярные веса исследуемых веществ. Из других исследований важное значение имело открытие им обращения оксимов (бекмановское обращение).

БЕММЕЛЕН ВАН Я. М. (1830—1911) — голландский физикохимик, профессор и ректор Лейденского университета.

БЕРТЛО П. Э. М. (1827—1907) — французский химик и политический деятель. Вант-Гофф анализировал высказанный Бертло принцип «максимальной работы». Под-

робнее о жизни и научной деятельности Бертло см. кн.: *Мусабеков Ю. С.* Марселен Бертло. М.: Наука, 1965, 231 с.; *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Указ. соч., с. 187—193.

БЕРТОЛЛЕ К. Л. (1748—1822) — французский химик. В 1803 г. в книге «Опыт химической статики» он разработал учение о равновесии в превращениях, ограниченных пределом. Об этом упоминает Вант-Гофф. Подробнее о Бертолле см.: *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Указ. соч., с. 70—74; *Фигуровский Н. А.* Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX в. М.: Наука, 1969, с. 388—392, 414—416, 422—438; *Джуа М.* История химии. 2-е изд. М.: Мир, 1975, с. 148—149, 164—166.

БЕРЦЕЛИУС Й. Я. (1779—1848) — шведский химик, автор многих основополагающих теорий химии первой половины XIX в., «патриарх» европейских химиков. О его многообразной деятельности см. кн.: *Соловьев Ю. И.*, *Куринной В. И.* Якоб Берцелиус. 2-е изд. М.: Мир, 1981, 319 с.

БЛЕГДЕН Ч. (1748—1820) — английский химик, в 1788 г. отметил, что понижение температуры замерзания раствора прямо пропорционально концентрации растворенного вещества.

БЛАУ Ф.— австрийский химик-органик, приват-доцент Венского университета.

БОГУСКИЙ Ю. Е. (1858—1933) — польский химик. В 1870-х—начале 1880-х гг. вместе с Н. Каяндером занимался изучением скоростей мономолекулярных гетерогенных реакций растворения твердых солей в кислотах: карарского мрамора (карбоната кальция). Эти исследования Богуского, которые привлекли внимание Вант-Гоффа, были выполнены в Петербурге, в лаборатории Д. И. Менделеева.

БОЙЛЬ Р. (1627—1692) — английский ученый, труды которого в области химии способствовали ее превращению в науку нового времени. Очень важным при этом было рассмотрение Бойлем с «корпускулярных» (в определенной мере материалистических) позиций состава и свойств веществ. Анализу трудов Бойля по химии посвящена обширная литература. Ее критический обзор приведен в работе: *Дмитриев И. С.* Особенности развития науки в XVI—XVII вв. Место химии в естествознании нового времени.— В кн.: Всеобщая история химии. Становление химии как науки. М.: Наука, 1982, с. 14—57.

БОЛЬЦМАН Л. (1844—1906) — австрийский физик. Один из создателей кинетической теории газов, внес большой вклад в развитие статистической физики и термодинамики. Подробнее о его деятельности см. кн.: *Льоцци М.* История физики. М.: Мир, 1970, с. 334—336, 347—352.

БОРХЕРС В. (1856—1925) — немецкий электрохимик и металлург, профессор металлургии в Высшей технической школе Аахена.

БРЕДИГ Г. (1868—1944) — немецкий физикохимик, ученик Оствальда и Аррениуса. Сотрудник Вант-Гоффа по лаборатории Амстердамского университета. Позднее был профессором физической химии и электрохимии в Карлсруэ. Занимался преимущественно изучением проблем химического равновесия и электрохимии. Важное значение имеет разработанный им электрохимический метод получения коллоидальных суспензий. Работы Бредига в немалой степени способствовали утверждению в химии теории электролитической диссоциации и осмотической теории растворов.

БРЕМЕР Г. (1847—1907) — голландский химик, сотрудник Вант-Гоффа в лаборатории Амстердамского университета.

БРЮЛЬ Ю. В. (1850—1911) — немецкий физикохимик, профессор университетов во Львове, Фрейбурге и Бреславле (ныне г. Вроцлав, ПНР). Вант-Гофф ссылается на его исследования связи молекулярной рефракции со структурой органических соединений.

БУНЗЕН Р. В. (1811—1899) — немецкий химик, известный рядом крупных работ в области фотохимии, изучения скоростей и механизмов реакций, газового анализа, открытия элементов. О работах Бунзена подробнее см.: *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Указ. соч., с. 156—159.

БУХАНАН Дж. Я. (1844—1925) — английский химик, профессор Кембриджского университета, в 1870-х годах занимался исследованием скоростей и особенностей протекания гидролиза кислот (в том числе хлоруксусной кислоты). На эти работы ссылается Вант-Гофф в «Очерках по химической динамике».

ВАН-ДЕР-ВААЛЬС Я. (1837—1923) — голландский физик, занимался проблемами термодинамики и вопросами фазовых равновесий. О деятельности Ван-дер-Ваальса см. кн.: *Льоцци М.* История физики. М.: Мир, 1970. 343 с.; *Кипнис А. Я.* Химическая термодинамика.— В кн.: Всеобщая история химии. История учения о химическом процессе. М.: Наука, 1981, с. 70, 81—97.

ВАРБУРГ Е. (1846—1931) — немецкий физик и химик, занимался изучением электродных процессов, а также вопросами кинетической теории газов.

ВЕЙЕРШТРАСС К. (1815—1897) — немецкий математик, создатель одной из теорий иррациональных чисел, автор классических работ по теории аналитических функций.

ВЕЙГЕРТ Ф.— немецкий физикохимик, сотрудник Вант-Гоффа в Берлине, занимался изучением солевых равновесий.

ВЕРНОН-ГАРКУР (Гаркур) А. Г. (1834—1919) — английский ученый, профессор химии Кембриджского университета. Вместе со своим коллегой по университету профессором геометрии У. Эссоном (1838—1916) изучил в 1860-х годах скорости и механизм сложной реакции марганцевокислого калия с щавелевой кислотой в присутствии серной кислоты и сернокислого марганца. Исследователи установили, что это сложное превращение сопровождается начальным ускорением и протекает в две стадии. Авторы предложили систему кинетических уравнений, описывающих скорости протекания реакций, впервые ввели в химию представление о «кинетической системе», дали близкое к современному определение константы скорости реакции. О роли исследований Вернона-Гаркура и Эссона см.: *Крицман В. А.* Химическая кинетика.— В кн.: Всеобщая история химии. История учения о химическом процессе. М.: Наука, 1981, с. 285, 286.

ВЁЛЕР Ф. (1800—1882) — немецкий химик, сотрудник Берцелиуса. После возвращения в 1824 г. в Германию стал профессором Школы искусств и ремесел в Берлине, затем (1831) в Университете г. Касселя и, наконец, с 1836 г. и до конца жизни был профессором на кафедре химии Университета в Геттингене. Подробнее см. кн.: *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Указ. соч., с. 127—132.

ВИДЕМАН Г. (1826—1899) — немецкий физик и физикохимик, профессор Лейпцигского университета. Специалист в области изучения электрохимических явлений, гальванического процесса. Издатель одного из наиболее известных химических журналов XIX в. «Анналы физики и химии», который поэтому долгое время назывался в библиографических описаниях и ссылках на него «Анналы Видемана».

ВИНКЛЕР К. А. (1838—1904) — немецкий химик-неорганик, профессор химии во Фрейбергской горной академии с 1873 по 1902 г. Наиболее известен открытием в 1886 г. предсказанного Д. И. Менделеевым элемента «экасилиция», который Винклер назвал германием. См. об этом кн.: *Фигуровский Н. А.* Дмитрий Иванович Менделеев. М.: Наука, 1984, 280 с.

ВИОЛЕ Л. Ж. (1841—1923) — французский физикохимик, профессор в Университете г. Гренобля и Нормальной школе в Париже. Занимался исследованием диффузии в процессе реакций.

ВИСЛИЦЕНУС И. (1835—1902) — немецкий химик-органик, профессор химии в Цюрихском, Вюрцбургском и Лейпцигском университетах. Его работы не только стимулировали появление первых стереохимических представлений, но и способствовали становлению и признанию этого нового научного направления. См. подробнее: *Быков Г. В.* История стереохимии органических соединений. М.: Наука, 1966, с. 57—59, 95—100; *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977, с. 45—50, 56—59.

ВРИЕС де Х. (1848—1935) — голландский ботаник, профессор и ректор Амстердамского университета. Занимался изучением осмотического давления в клетках растений и изотонических растворах. Результатами работ де Вриеса и применяемой им моделью полупроницаемой мембраны часто пользовался Вант-Гофф. См. об этом кн.: *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Указ. соч., с. 122—142, 156, 157, 171, 240, 245. На русском языке публиковались его избранные труды: Гуго де Фриз. Избранные произведения. М.: Гос. мед. изд-во, 1932.

ВЫРУБОВ Г. Н. (1843—1913) — выходец из России, основная научная деятельность протекала во Франции. Был профессором химии в Коллеж де Франс (Париж).

Основные направления работы — изучение структуры и свойств кристаллических и оптически активных соединений.

ВЮЛЬНЕР А. (1835—1908) — немецкий химик, с 1869 г.— профессор Высшей технической школы в Аахене. Занимался изучением физических свойств водных растворов солей, кислот и оснований.

ГАЛЛЕЙ Э. (1656—1742) — английский астроном, директор Гринвичской обсерватории, друг И. Ньютона. Галлей вычислил орбиты движения комет, обнаружил собственные движения звезд, разрабатывал теорию движения Луны, исследовал магнетизм Земли.

ГАЛЛЕР А. (1849—1925) — французский химик-органик, профессор химии в университетах Парижа и Нанси.

ГАМИЛЬТОН У. Р. (1805—1865) — английский физик.

ГАУСС К. Ф. (1777—1855) — немецкий математик, провел классические исследования по различным разделам математики, теоретической астрономии, физики, учения о магнетизме, геодезии.

ГЕЙДЕ ФОН ДЕР К. (1837—1926) — немецкий химик-органик.

ГЕЙ-ЛЮССАК Ж. Л. (1778—1850) — французский физик и химик, ученик Бертолле. Профессор физики в Сорбонне и химии в Политехнической школе (Париж), действительный член Академии наук. Работы Гей-Люссака способствовали прогрессу в различных областях химии и в химической технологии. Первый газовый закон Гей-Люссака, открытый в начале 1803 г., отражал прямую пропорциональность между повышением температуры и увеличением объема газа. Второй газовый закон Гей-Люссака был им окончательно сформулирован в 1808 г. и назван «законом простых кратных объемов»: при образовании газообразных веществ они соединяются в отношении простых кратных объемов. Подробнее о работах Гей-Люссака см.: *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Указ. соч., с. 91—95; *Фигуровский Н. А.* Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии. М.: Наука, 1979, с. 104—114.

ГЕЛЬМГОЛЬЦ Г. (1821—1894) — немецкий физик, математик, физиолог. Наиболее значительные работы по теоретической физике, нервно-мышечной физиологии, физиологии зрения и слуха. Его исследования сыграли важную роль в обосновании закона сохранения и превращения энергии. Большое значение имели проведенные им исследования по химической термодинамике. В 1877 г. Гельмгольц одним из первых использовал метод круговых процессов в химии: вывел аналитическую зависимость величины ЭДС концентрационных элементов от концентрации растворов у электродов. Через пять лет он выделил две важнейшие характеристические величины химической термодинамики — свободную и связанную энергии химической системы. Вант-Гофф ссылается на работу Гельмгольца с Чапски, посвященную исследованию влияния температуры на электрические условия системы. Подробнее о работах Гельмгольца см. кн.: *Льоцци М.* Указ. соч., с. 234—238, 252, 257, 267, 268, 283, 288, 297, 344, 345, 351.

ГЕНРИ У. (1774—1836) — английский физик, друг Дальтона, вице-президент Манчестерского литературно-философского общества. Изучал поведение газовых смесей, установил закон увеличения растворимости газов в жидкостях с повышением давления, на который ссылается Вант-Гофф. Подробнее см. кн.: *Джуа М.* Указ. соч., с. 168, 170, 220.

ГЕРШЕЛЬ Дж. Ф. (1792—1871) — английский астроном, сын У. Гершеля, основоположника звездной астрономии. Член Королевского общества, один из создателей астрофотометрии. Опубликовал несколько статей по химии.

ГИББС Дж. У. (1839—1903) — американский физик, член Академии наук в штате Коннектикут, преподавал математику в Йельском колледже. Он явился одним из основателей химической термодинамики, сформулировал правило фаз, разработал учение о фазовых равновесиях, опубликовал основополагающие работы по статистической физике. Значение работ Гиббса для развития физики см.: *Дорфман Я. Г.* Всемирная история физики с начала XIX до середины XX в. М.: Наука, 1979, с. 141—145. Об использовании Вант-Гоффом положений Гиббса см. кн.: *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Указ. соч., с. 118, 119, 126, 128, 129, 135, 136, 170, 200.

ГИТТОРФ В. (1824—1914) — немецкий физик и химик, профессор физики и химии в университете г. Мюнстера. В 1869 г. открыл катодные лучи, исследование которых впоследствии было проведено У. Круксом. Из химических работ Гитторфа

наиболее известны исследования в области теоретического и практического обоснования электролитической диссоциации веществ в растворе (вторая половина XIX в.).

ГОЛЬДШМИДТ Г. (1850—1915) — немецкий химик, ученик А. Байера. Профессор университетов в Праге и Вене. Занимался изучением стереохимии соединений азота.

ГОРЕ Дж. (1826—1908) — английский физик и химик, член Королевского общества, занимался исследованием общих вопросов электрометаллургии и электрохимии, в том числе механизма диффузии металлов, происходящей во время и после их электролитического осаждения для защиты от коррозии.

ГОРСТМАН А. Ф. (1842—1929) — немецкий физик и химик, занимался исследованиями тепловых эффектов реакции, «сродства» веществ, автор учебника «Теоретическая химия, включающая термохимию» (1885) (совместно с К. Ландольтом, А. Винкельманом), а также известного «Учебника физической и теоретической химии» (1898). В конце 1860-х — начале 1870-х годов Горстман первым интенсивно исследовал равновесия с помощью термодинамических представлений, особенно при процессах диссоциации. Применил уравнение Клапейрона—Клаузиуса к расчету равновесия при реакциях разложения и диссоциации. О работах Горстмана см.: *Кипнис А. Я.* Химическая термодинамика.— В кн.: Всеобщая история химии. История учения о химическом процессе. М.: Наука, 1981, с. 70—72, 77, 79, 80, 88.

ГРЕБЕ К. (1841—1927) — немецкий химик, профессор университетов в Швейцарии (Цюрих, Женева) и Германии (Франкфурт-на-Майне). Наибольшее значение для практики имел проведенный вместе с Либерманом в 1869 г. синтез ализарина.

ГУЛЬДБЕРГ К. М. (1836—1902) — норвежский химик. Вместе с норвежским математиком П. Вааге (1833—1900) открыл закон действия масс в наиболее общем виде (1864—1867), который лег в основу исследований химических превращений. Вант-Гофф при изучении химических процессов неоднократно использовал этот закон для определения их кинетических и термодинамических характеристик.

ГУТОН ЛАБИЛЛАРДЬЕР Ж. Ж. (де Ла БИЛЛЯРДЬЕР) (1755—1834) — французский химик, профессор химии в Руэне; получил кристаллы иодида фосфора.

ГЮИ Ф. А. (1862—1922) — швейцарский химик, с 1895 г.— профессор химии в Женевском университете. Наибольшее внимание современников привлекла установленная им совместно с шотландским химиком А. КРУМ-БРАУНОМ в 1890 г. корреляция оптического вращения с массой радикалов, непосредственно соединенных с асимметрическим атомом углерода. Основная заслуга в изучении этой корреляции принадлежит Гюи.

ДАЛЬТОН Дж. (Долтон) (1766—1844) — английский физик и химик, член Лондонского королевского общества, президент Манчестерского литературно-философского общества в течение нескольких десятков лет. Создатель химической атомистики, открыл закон кратных отношений и два классических закона парциальных давлений газов. Подробнее см. кн.: *Кедров Б. М.* Атомистика Дальтона. М.; Л.: Госхимиздат, 1949; *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Указ. соч., с. 80—85; *Фигуровский Н. А.* Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии. М.: Наука, 1979, с. 25—58.

ДАНИЕЛЬ Д. Ф. (1790—1845) — английский химик, профессор химии в Королевском колледже в Лондоне. В 1836 г. изобрел постоянный гальванический элемент, который стал вскоре применяться многими учеными при электрохимических исследованиях. Русский электрохимик А. С. САВЕЛЬЕВ в 1853 г. назвал создание этого элемента «одним из самых важных открытий в области гальванизма». Помимо создания постоянного гальванического элемента, Даниель, детально изучив продукты электролиза, установил протекание при этом вторичных электродных процессов.

ДАУСОН Х. М. — английский химик, доцент Колледжа в Лидсе, совместно с Вант-Гоффом занимался изучением солевых равновесий.

ДЕБРЭ А. К. (1826—1888) — французский химик, известный своими исследованиями по неорганической и физической химии, в частности явлений диссоциации.

ДЕВЕНТЕР ВАН Ш. М. (1860—1931) — голландский химик, сотрудник Вант-Гоффа по лаборатории Амстердамского университета, занимался изучением условий равновесия в конденсированных системах.

ДЖОНСТОН Дж. (1798—1855) — американский химик-неорганик, в 1838 г.

открыл гидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, впоследствии названный полугидратом, получаемый при взаимодействии гипса с водой при высокой температуре. Генетическая связь этих веществ широко использовалась при изучении свойств гипса.

ДЖОУЛЬ Д. П. (1818—1889) — английский физик, независимо от Ю. Майера и Г. Гельмгольца экспериментально обосновал закон сохранения энергии; один из создателей кинетической теории газов.

ДИВЕР Э. (1837—1912) — ирландский ученый, профессор химии в Токийском университете.

ДИРИХЛЕ П. Г. (1805—1859) — немецкий математик, основоположник аналитической теории чисел. Выполнил важные исследования по теории функций.

ДОНДЕРС Г.— голландский физиолог, сотрудник физиологической лаборатории в Утрехте, занимался вместе с сотрудником той же лаборатории Г. Гамбургером изучением осмотического давления в животной клетке.

ДОННАН Фр. Г. (1870—1956) — английский физикохимик, изучал при помощи определения давления пара условия равновесия в системах гипс—полугидрат, т. е. в системах двойных солей. Кавалер медали Дэви, почетный член многих научных обществ.

ДУППА Б.— английский химик-органик, сотрудник Франкланда.

ДЭВИ Г. (1778—1829) — английский физик и химик, президент Королевского общества. Важное значение имели предложенные им электролитические способы выделения некоторых чистых металлов (калия, натрия и т. д.). Подробнее см. кн.: *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Указ. соч., с. 96—102; *Фигуровский Н. А.* Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии. М.: Наука, 1979, с. 73—86.

ДЮГЕМ П. (1861—1916) — французский физик, историк физики, с 1895 г. профессор Университета в Бордо. Наиболее известен изучением химических процессов на основании принципов термодинамики. Основные работы в этом направлении: «Термодинамический потенциал и его применение к химической механике» (1886), «Термодинамика и химия» (1902). Был ярым приверженцем антиматериалистической концепции «энергетизма», выдвинутой В. Оствальдом в конце XIX в.

ДЮКЛО П. (1840—1904) — французский биохимик, известен исследованиями равновесия в ферментативных процессах.

ДЮЛОНГ П. Д. (1785—1838) — французский физик и химик, профессор и директор Политехнической школы в Париже. Наиболее заметным вкладом в развитие химии было исследование им удельных теплоемкостей веществ. В 1819 г. вместе со своим коллегой — профессором физики Политехнической школы А. Пти (1791—1820) — он открыл закон атомных теплоемкостей твердых веществ, согласно которому эти величины, равные произведению удельных теплоемкостей на атомный вес элемента, постоянны. Позднее Дюлонг расширил область применения этой закономерности на жидкости. Помимо изучения теплоемкостей, Дюлонг в 1810-х годах приступил к исследованию кислородных соединений фосфора и азота: на одну из работ этого цикла и ссылается Вант-Гофф.

ЖЕЛЛЕ (ДЖЕЛЛЕТ) Дж. Г. (1817—1888) — английский химик, работал в Дублине, в 1860-х —1870-х годах занимался систематическим исследованием условий и законов химического равновесия. На основании результатов исследования оптических свойств кислот и оснований он предложил в 1875 г. аналитическое выражение закона действия масс.

ЗЕГЕР Г. А. (1839—1893) — немецкий химик, специалист в области технологии неорганических веществ (производства серной кислоты, керамических материалов).

ЗЕЕМАН П. (1865—1943) — голландский физик. Обнаружил в 1896 г. изменение длины волны линии в спектре излучения, испускаемого атомом при воздействии на последний магнитного поля (эффект Зеемана). Это явление связано с изменением движения электронов в атоме и свидетельствует о существовании электрически заряженных материальных частиц, как и предполагал Вант-Гофф, изучая природу растворенных веществ.

ЗИЛЬБЕРМАН Ж. Т. (1806—1865) — французский химик, сотрудник П. Фавра, вместе с которым провел основные работы по термохимии.

ИЗАМБЕР Н. Ф. (1836—1890) — французский физикохимик, заведовал лабора-

торией в Нормальной школе (Париж), был профессором химии в Пуатье, занимался исследованием физических и химических свойств преимущественно газообразных веществ.

КАЗЕНЕВ П. Ж.— французский химик-органик, профессор органической химии и токсикологии медицинского факультета в Лионе.

КАЙЕТЕ Л. П. (1832—1913) — французский физикохимик, член Парижской академии наук. Занимался изучением свойств газов при повышенных давлениях и температуре и разработкой специальной аппаратуры для проведения этих исследований. Предложил способ сжижения газов при критических условиях.

КАРНО Н. Л. (1796—1832) — французский физик и инженер, выявил закономерности работы тепловых машин, без чего невозможно было бы создание термодинамики.

КАЯНДЕР Н. Н. (1851—1896) — русский химик, в 1870-х — начале 1880-х годов занимался изучением мономолекулярных гетерогенных реакций растворения твердых солей в кислотах. Ряд работ (по растворению каррарского мрамора в азотной, бромистоводородной, муравьиной и уксусной кислотах) был проведен Каяндером вместе с Богуским Н. М. Подробнее об этих работах см.: *Родный Н. И.* Развитие химической кинетики в России.— В кн.: Очерки по истории химии. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 154—155.

КЕКУЛЕ А. Ф. (1829—1896) — немецкий химик-органик, ученик Либиха. В 1858—1867 гг.— профессор в Генте, в 1867—1896 гг.— директор созданного им Химического института Боннского университета. Основные работы по теории химического строения, одним из первых выдвинул представление о четырехвалентности углерода, об образовании цепей углеродных атомов, разрабатывал модель углеродного тетраэдра, использованную в дальнейшем в стереохимии. Подробнее см. кн.: *Быков Г. В.* Август Кекуле. Очерк жизни и деятельности. М.: Наука, 1964. 236 с., *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Указ. соч., с. 206—212.

КИЛИАНИ М. (1855—1895) — немецкий электрохимик и технолог, преподавал в Мюнхенском политехническом институте, руководил электрохимическим предприятием в Биттерфельде. Наиболее известны его работы по электрохимическому разделению металлов.

КИРХГОФ Г. В. (1824—1887) — немецкий физик, в 1859 г. выполнил две важные работы, которые имели далеко идущие последствия для развития естественных наук. Вместе с Бунзеном положил начало спектральному анализу веществ и установил классический закон теплового излучения, получивший впоследствии его имя.

КЛАССЕН А. Ж. (1843—1934) — немецкий химик, профессор неорганической химии и электрохимии Высшей технической школы в Аахене. Занимался изучением состава неорганических соединений при помощи электролитических процессов.

КЛАУЗИУС Р. (1822—1888) — немецкий физик, создатель кинетической теории газов (1857). Занимался изучением проблемы диссоциации веществ в растворах, вывел термодинамическое уравнение состояния, впоследствии названное уравнением Клапейрона—Клаузиуса. Один из основателей динамической теории химического равновесия.

КНЮПФЕР К. П.— немецкий химик-технолог, сотрудник Оствальда и Бредига, работал в химической промышленности.

КОГЕН Э. (1869—1944) — известный физикохимик, ближайший ученик Вант-Гоффа, работал с ним в лаборатории Амстердамского университета, занимался изучением условий химических равновесий, объяснил причины появления одного из страшных случаев разрушения металлов — «оловянной чумы» — и предложил способы борьбы с ней. Изучал влияние давления на физико-химические процессы. Вскоре после смерти Вант-Гоффа Коген издал биографию своего учителя: «Якоб Генрих Вант-Гофф. Его жизнь и труды» (Лейпциг, 1912), которая помогла многим химикам еще ярче представить себе тот вклад, который внес Вант-Гофф в развитие их науки. Э. Коген, иностранный член-корреспондент АН СССР (с 1924 г.) Погиб в Освенциме.

КОЛЬБЕ Г. (1818—1884) — немецкий химик-органик, ученик Ф. Вёлера, в 1842—1847 гг. был ассистентом Бунзена на кафедре химии в Марбургском университете, в 1851—1865 гг. заведовал этой кафедрой, а в 1865—1884 гг. кафедрой химии в Лейпцигском университете. Область деятельности Кольбе — органическая химия, в кото-

рой он с одинаковым интересом занимался как теоретическими, так и экспериментальными вопросами. Кроме того, Кольбе много времени уделял преподавательской и литературной работе: он написал «Учебник органической химии». В течение последних пятнадцати лет своей жизни был редактором одного из наиболее авторитетных химических журналов — «Журнала практической химии». Подробнее см. кн.: *Фигуровский Н. А.* Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии. М.: Наука, 1979, с. 263—265, 267, 294, 306, 311, 313, 316, 317, 325, 327.

КОЛЬСОН А. Ж. (1853—1933) — французский ученый, профессор Политехнической школы в Париже, занимался исследованием принципиальных вопросов органической, неорганической и физической химии.

КОЛЬРАУШ Ф. В. (1840—1910) — немецкий химик и физик, занимался исследованием электролиза: зависимости количества выделяющихся на электродах веществ от величины электродвижущей силы; изучал также электропроводности растворов. В 1873—1883 гг. Кольрауш установил «закон независимого движения ионов», в соответствии с которым подвижность иона в сильно разбавленном растворе постоянна и не зависит от природы электролита, в состав которого входит этот ион.

КОПП Г. М. (1817—1892) — немецкий химик и историк химии, близкий сотрудник Либиха, профессор Гиссенского и Гейдельбергского университетов, автор одного из первых руководств по физической химии и по истории химии. Основное направление исследований — изучение физических свойств различных соединений и поиски связи между свойствами и составом молекул вещества. См.: *Крицман В. А., Быков Г. В.* Герман Копп М.: Наука, 1978, 139 с.

КОПП Э. (1817—1875) — французский физик и химик, занимался исследованиями в области неорганической химии и химической технологии.

КОППЕ ДЕ Л. К. (1841—1911) — французский химик, занимался вопросами криоскопии. В 1871 г. показал, что для концентрированных растворов различных солей молекулярное понижение точки замерзания примерно постоянно.

КОШИ О. Л. (1789—1857) — французский математик, основатель теории функции комплексного переменного, создатель классических курсов математического анализа. Исследователь дифференциальных уравнений, один из творцов математической физики и т. д.

КРЁНИГ А.— немецкий физик, один из создателей кинетической теории газов. Подробнее о его работе см.: *Льоцци М.* Указ. соч., с. 237.

КРЮСС Х. (1859—1895) — немецкий химик. С 1890 г. профессор химии в Мюнхенском университете.

КУРЦИУС Т. (1857—1928) — немецкий химик, заведовал кафедрами химии в университетах Киля и Гейдельберга. Наиболее известен открытием гидразина, упомянутой Вант-Гоффом азотистоводородной кислоты и диазоуксусного эфира. Он же изучал реакцию перехода азидов кислот в амины.

КЮСТЕР Б. (1863—1929) — немецкий ученый, работал в области физиологической химии и фармакологии, ученик Вислиценуса, возглавлял кафедру химии в Штутгартском университете.

ЛАГРАНЖ Х. Л. (1736—1813) — французский математик и механик, академик. Основатель аналитической геометрии, автор многочисленных исследований по алгебре, теории чисел, вариационному исчислению и т. д.

ЛАДЕНБУРГ А. (1842—1911) — немецкий химик-органик и историк химии. Заведовал кафедрами в университетах Гейдельберга, Киля и Бреслау (ныне г. Вроцлав, ПНР). В 1869 г. им была опубликована книга «Лекции по истории развития химии», сохранившая свое значение и до настоящего времени.

ЛАКРУА А. Ф. — французский физикохимик, минералог, занимался исследованием кристаллического строения солей кальция.

ЛАНДОЛЬТ Г. Г. (1831—1910) — немецкий химик, профессор Боннского и Берлинского университетов. Автор многочисленных исследований зависимости физических (оптических) свойств органических соединений от их химического строения. Одним из первых признал правоту стереохимических представлений Вант-Гоффа. См.: *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Указ. соч., с. 60.

ЛАПЛАС П. (1749—1827) — французский астроном, математик, физик; академик. Автор классических работ по теории вероятностей, теории дифференциальных уравнений, механике. Особенно важное значение имело сочинение Лапласа «Трактат о не-

бесной механике» (1798—1825), где были обобщены все наиболее значительные достижения по изучению движения небесных тел.

ЛЕ БЕЛЬ ЖОЗЕФ АШИЛЬ (1847—1930) — французский химик и химик-технолог, один из основателей стереохимии, ученик А. Вюрца. В 1874 г. вместе с Я. Г.-Вант-Гоффом предложил асимметрическую модель атома углерода. В 1870-х годах обосновал на практике положения стереохимической теории. Подробнее о работах Ле Беля в области стереохимии см. кн.: *Быков Г. В.* История стереохимии органических соединений. М.: Наука, 1966, с. 48—53, 59—64.

ЛЕВЕНХЕРЦ Р. — немецкий химик, доцент Университета в Кенигсберге, занимался изучением вопросов физической и органической химии.

ЛЕВЕРЬЕ У. К. (1811—1877) — французский астроном; при помощи вычислений предсказал на основе установленных неправильностей движения Урана существование планеты Нептун и предположительное место ее нахождения в Солнечной системе.

ЛЕКОК ДЕ БУАБОДРАН П. Э. (1838—1912) — французский химик, в 1875 г. открыл экаалюминий (по предсказанию Менделеева), который назвал галлием. Через 4 года обнаружил самарий.

ЛЕМАН О. (1855—1922) — немецкий физик и физикохимик, профессор (с 1883 г.) и директор (с 1888 г.) Электротехнического института Высшей технической школы в Аахене. С 1889 г.— профессор и директор Физического института Высшей технической школы в Карлсруэ. Основные труды посвящены изучению кристаллической структуры и свойств (в основном электрических) твердых растворов.

ЛЕМУАН Ж. К. (1841—1922) — французский физикохимик, профессор Политехнической школы в Париже. В 1870-х—начале 1880-х годах изучал скорости и равновесия обратимых реакций (превращения красного фосфора в белый, образования и разложения иодистого водорода и др.).

ЛЕСКЕР Ж. Ж. Ш.— французский физикохимик, профессор неорганической химии и токсикологии Лилльского университета. Занимался изучением равновесий в солевых системах.

ЛЕ ШАТЕЛЬЕ А. (1850—1936) — французский химик, ученик А. Сент-Клер Девиля, затем профессор в Горной школе и Коллеж де Франс (Париж), академик. Исследования Ле Шателье посвящены протеканию процессов горения, разнообразных газовых реакций, химии силикатов. Ему принадлежит заслуга применения термодинамики к объяснению химических реакций (в том числе и лежащих в основе металлургических процессов). Вант-Гофф ссылается на сформулированный Ле Шателье в 1884 г. закон смещения химического равновесия (правило Ле Шателье). Подробнее см. кн.: *Джуа М.* Указ. соч., с. 158, 282, 403, 405, 410—412.

ЛИБЕРМАН К. (1842—1914) — немецкий химик-органик, ученик. Байера, профессор Высшей технической школы в предместье Берлина — Шарлоттенбурге. Изучал состав и свойства олефинов, красителей, коричных кислот и т. д., занимался синтезом ализарина.

ЛИБИХ Ю. (1803—1873) — немецкий химик-органик, заведовал кафедрами химии в Гиссене и Мюнхене, глава наиболее известной школы химиков-органиков. Занимался многими проблемами химии. О жизни и деятельности Либиха см. кн.: *Мусабеков Ю. С.* Юстус Либих. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 215 с.; *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Указ. соч., с. 138—144.

ЛИДС А. Р.— американский физикохимик, профессор химии в Нью-Йорке. Изучал процессы окисления в газовой фазе.

ЛОРЕНЦ Г. А. (1853—1928) — голландский физик, иностранный почетный член АН СССР. В свете созданной им классической электронной теории объяснил многие электрические и оптические явления. Предсказал эффект Зеемана. Разработал электродинамику движущихся сред. Подробнее см. кн.: *Льоцци М.* Указ. соч., с. 319—323.

ЛУАЗО-ШАЙБЛЕР Д.— французский химик-органик, изучал состав и свойства природных углеводородов.

МАЙЕР Ю. Р. (1814—1878) — немецкий естествоиспытатель и врач. В начале 1840-х годов сформулировал закон сохранения энергии и механический эквивалент теплоты (1842). Рассмотрел превращение механической работы в теплоту, теоретически

определил механический эквивалент тепловой энергии. Подробнее см. кн.: *Льоцци М.* Указ. соч., с. 232—234, 236, 238.

МАК-ГРЕГОР ДЖ. Г. (1852—1913) — английский физик, профессор Эдинбургского университета.

МАКСВЕЛЛ ДЖ. К. (1831—1879) — английский физик, один из создателей теории электромагнетизма, математически выразил идеи Фарадея. На основании этой теории пришел к заключению об электромагнитной природе света. Кроме того, используя методы математической статистики, он открыл закон распределения молекул по скоростям. Провел систематические исследования по молекулярной физике и оптике. См. кн.: *Карцев В. П.* Максвелл. М.: Молодая гвардия, 1976. 334 с.; *Льоцци М.* Указ. соч., с. 283—288, 297, 298, 320—325.

МАРСДЕН С.— английский химик, работал в Эдинбурге, занимался экспериментальным исследованием диффузии углерода при повышенной температуре сквозь пористые тела.

МАРИНЬЯК Ж.-Ш. Г. (1817—1894) — известный швейцарский химик, профессор химии в Женеве. Занимался исследованиями в различных областях химии: определение атомных весов и способности элементов к соединению, изучение неорганических и органических соединений, открытие новых элементов, производных ароматических соединений — вот лишь в общих чертах круг его исследований. В настоящей работе Вант-Гофф ссылается на работы Мариньяка по физической химии, касающиеся изучения температурной зависимости растворимости неорганических соединений, проведенные в 1880-х годах. Подробнее см.: *Джуа М.* История химии. 2-е изд. М.: Мир, 1975, с. 199—200.

МЕНДЕЛЕЕВ Д. И. (1834—1907) — выдающийся русский химик, открыл периодический закон и разработал Периодическую систему элементов. Подробнее см. кн.: *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Указ. соч., с. 213—225; *Фигуровский Н. А.* Дмитрий Иванович Менделеев. 2-е изд. М.: Наука, 1983.

МЕЙЕР В. (1848—1897) — немецкий ученый, труды которого способствовали развитию различных областей химии: органической, неорганической, физической, аналитической. Достаточно упомянуть лишь такие его работы, как создание точного и удобного метода определения плотности паров, развитие теории ароматических соединений и учения об изомерии, исследование этерификации и пространственных затруднений в органических реакциях (что послужило основанием для последующего изучения в XX столетии одной из важнейших проблем органической химии — проблемы «ортоэффекта»), разработка способов получения и анализа химических свойств соединений группы тиофена, оксимов и других веществ. «Один из самых выдающихся химиков XIX в.»,— так охарактеризовал В. Мейера известный итальянский историк химии М. Джуа.

МЕЙЕР Ю. Л. (1830—1895) — немецкий химик, профессор Тюбингенского университета; наиболее известны его работы по изучению периодичности химических элементов. Лотар Мейер был постоянным оппонентом Вант-Гоффа по вопросу о выяснении сущности осмотического давления. Подробнее о работах Л. Мейера см. кн.: *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Указ. соч., с. 162—164; Биографии великих химиков. М.: Мир, 1981, с. 129—134.

МЕЙЕРГОФФЕР В. (1864—1906) — физикохимик, ближайший ученик Вант-Гоффа; родился в России (г. Пинск). Работал с Вант-Гоффом в лаборатории Амстердамского университета и в Берлинской лаборатории. С 1900 г.— профессор химии в Праге; занимался изучением солевых равновесий и условий образования океанических солевых отложений, а также вопросами стереохимии.

МЕНШУТКИН Н. А. (1842—1907) — русский химик, профессор Петербургского университета и Политехнического института; известный своими работами в области аналитической, органической и физической химии. Первым в 1877 г. начал исследования влияния химического строения на скорости реакций органических соединений, на которые ссылался Вант-Гофф в «Очерках по химической динамике». Подробнее см.: *Старосельский П. И.*, *Соловьев Ю. И.* Николай Александрович Меншуткин. М.: Наука, 1969. 294 с.; *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Указ. соч., с. 65, 76, 88, 91, 100.

МИЧЕРЛИХ Э. (1794—1863) — немецкий химик, ученик Берцелиуса, профессор Берлинского университета. Внес большой вклад в исследование химического

«сродства», открыл закон изоморфизма. На эти работы Мичерлиха ссылался Вант-Гофф.

МОНД Л. (1839—1909) — немецкий химик-неорганик, известен открытием карбонилов никеля и железа.

МОНГОЛЬФЬЕ И.— французский химик-органик, занимался исследованием камфоры и ее производных. Подробнее см. кн.: *Быков Г. В.* История органической химии. М.: Наука, 1978, с. 150.

МУАССАН А. (1852—1907) — французский химик-неорганик, лауреат Нобелевской премии (1906) за разработку метода получения фтора. Упоминаемые работы получили интенсивное развитие в XX в., когда в 1940—1960-х годах были созданы эффективные промышленные методы получения фторсодержащих соединений, нашедших широкое применение в технике.

МУЛЬДЕР Е. (1832—1924) — голландский химик, профессор химии Утрехтского университета (1868—1902).

НЕРНСТ В. (1864—1941) — немецкий физик и физикохимик, ученик Кольрауша в Вюрцбургском университете, ассистент Оствальда в Лейпциге (1880—1890-е годы). С 1894 г. был профессором в Геттингене; в 1905 г. сменил Ландольта в должности директора Института химии Берлинского университета. Спустя почти два десятилетия стал преемником Планка во главе Института физики в Берлине (1924). Лауреат Нобелевской премии по химии (1920). Наиболее значительным вкладом в науку явилась формулировка третьего принципа термодинамики (тепловая теорема Нернста, 1906 г.). Большое значение для развития физической химии имело обоснование Нернстом атлиного механизма цепных реакций. Вант-Гофф ссылается на работу Нернста, опубомкованную в 1889 г., в которой рассматриваются процессы, происходящие при электролитической диссоциации. Развивая представления осмотической теории растворов Вант-Гоффа, Нернст в 1889 г. выступил с осмотической теорией гальванического элемента, которая показала существование общности между двумя столь различными на первый взгляд явлениями. Подробнее см. кн.: *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Указ. соч., с. 327—332.

НИЛЬСОН Л. Ф. (1840—1899) — шведский химик, в 1879 г. открыл новый элемент — скандий, который, как оказалось впоследствии, обладал свойствами предсказанного Д. И. Менделеевым экабора.

НЬЮЛЕНДС Дж. (1838—1898) — английский химик; он одним из первых исследователей обратил внимание в 1863—1865 гг. на проблемы систематизации элементов. Обнаружил периодическую зависимость свойств химических элементов от их атомных весов. Эту закономерность Ньюлендс назвал правилом (или законом) октав.

НЬЮТОН И. (1643—1727) — английский естествоиспытатель: физик, механик, математик, астроном, химик. Профессор Оксфордского университета, член Королевского общества (1672) и его президент (1703). С 1699 г.— директор Монетного двора в Лондоне. Создатель корпускулярной теории света, открыл спектр солнечных лучей, сформулировал три основные закона классической механики, открыл закон всемирного тяготения, обосновал небесную механику. Подробнее см. кн.: *Льоцци М.* Указ. соч., с. 116—118, 127—151, 156—158, 199—201, 317—319.

ОЖЬЕ И. Ф.— французский химик-неорганик, доктор химии, работал в Коллеж де Франс (Париж), занимался изучением соединений фосфора, серы, кремния.

ОСТВАЛЬД В. Ф. (1853—1932) — немецкий физикохимик, лауреат Нобелевской премии (1909). Известен работами по химической кинетике, термодинамике, катализу, теории электролитической диссоциации и по многим другим направлениям теоретической, экспериментальной и прикладной химии. Вант-Гофф приводит ссылку на работы Оствальда конца 1870-х годов, объединенные в цикле статей «Объемно-химические исследования». В дальнейшем этой же теме были посвящены магистерская и докторская диссертации Оствальда, выполненные в Дерптском (ныне Тартуском) университете: «Объемно-химические исследования» (1877) и «Объемно-химические и оптико-химические исследования» (1878). Оствальд, так же как и Томсен, изучал состояние равновесия химических реакций. Подробнее см. кн.: *Родный Н. И.*, *Соловьев Ю. И.* Вильгельм Оствальд. М.: Наука, 1969; *Мусабеков Ю. С.*, *Черняк А. Я.* Указ. соч., с. 282—288.

ПАСТЕР Л. (1822—1895) — французский химик и микробиолог, профессор хи-

мии в университетах Страсбурга и Лилля, с. 1867 г. — профессор Парижского университета; наиболее известен классическими работами по бактериологии и иммунологии. Результаты исследования им органических кислот стимулировали возникновение стереохимических представлений. Подробнее см.: *Быков Г. В.* История стереохимии органических соединений. М.: Наука, 1966, с. 19—21, 61—65, 68—70, 72, 74, 75, 83.

ПАТЕРНО Э. (1847—1936) — итальянский химик, ученик Канниццаро, профессор химии в университетах Сицилии и Рима. В 1880 г. провел многочисленные исследования по проверке закона Рауля. Подробнее см.: *Джуа М.* Указ. соч., с. 386—389.

ПЕАН ДЕ СЕН-ЖИЛЬ Л. (1832—1863) — французский химик, сотрудник Бертло. Большое значение для начального периода изучения скоростей химических реакций имели закономерности, установленные М. Бертло и Пеаном де Сен-Жилем в 1862—1863 гг. при изучении реакции образования и разложения сложных эфиров (реакции этерификации—омыления). Подробнее см. кн.: *Крицман В. А.* Развитие кинетики органических реакций. М.: Наука, 1970, с. 17—19; *Крицман В. А.* Химическая кинетика.— В кн.: Всеобщая история химии. История учения о химическом процессе. М.: Наука, 1981, с. 283—284.

ПЕЛЕТЬЕ П. Ж. (1788—1842) — французский химик, ученик Воклена, занимался исследованием механизма реакций окисления.

ПЕННИ Ф. (1816—1869) — английский химик, ученик Либиха, профессор химии в Глазго, занимался вопросами органической и аналитической химии.

ПЕТТЕРССОН С. О. (1848—1941) — шведский химик и океанограф. С 1881 г. — профессор химии Стокгольмского университета, почетный президент Международного института морских исследований, занимался преимущественно гидрографическими исследованиями. Проведенное по просьбе Вант-Гоффа точное определение физических характеристик органических соединений было выполнено под его руководством в химической лаборатории Стокгольмского университета.

ПИКЕРИНГ П. А. (1858—1920) — английский химик.

ПИКТЕ А. (1857—1937) — швейцарский химик-органик.

ПИННЕР А. (1842—1909) — немецкий химик-органик, профессор Берлинского университета.

ПИРИА Р. (1814—1865) — итальянский химик-органик, впервые получил салициловую кислоту, разработал методы синтеза и изучил свойства ряда других органических соединений. Учитель одного из известнейших итальянских химиков С. Канниццаро. Подробнее см. кн.: *Джуа М.* Указ. соч., с. 210—212, 348, 350.

ПЛАНК М. (1858—1947) — немецкий физик, создатель квантовой теории. В начале своей деятельности (1880—1890-е годы) занимался исследованием равновесий химических систем. Результаты одной из таких работ рассматривает Вант-Гофф.

ПОНСЕЛЕ Ж. (1788—1867) — французский математик и военный инженер, академик, основатель проективной геометрии.

ПРЕХТ Ю. (1871—1932) — профессор физики в Высшей технической школе в Ганновере. Занимался исследованиями свойств химических элементов в связи с проблемой периодичности.

ПФАУНДЛЕР Л.Д. (1839—1920) — австрийский физик и химик, профессор физики в университетах Инсбрука и Граца. В 1867 г. ввел в науку представление о различной энергии молекул как причине разнообразия скоростей химических реакций. Подробнее см. кн.: Всеобщая история химии. История учения о химическом процессе. М.: Наука, 1981, с. 66, 285, 289, 290.

ПФЕФФЕР В. Ф. (1845—1920) — немецкий ботаник. В 1877 г. с помощью полупроницаемой перегородки изучал осмотическое давление. В дальнейшем Пфеффер при помощи таких мембран обнаружил, что растворитель переходит в раствор, пока не наступает при некоторой разности давлений, называемой осмотическим давлением, определенное равновесие между жидкостями с двух сторон мембраны. Оказалось, что даже у слабых растворов осмотическое давление достигает значительной величины (так, в 1%-ном растворе сахара оно составит примерно 0,7 атм). У всех растворов эта величина растет с повышением температуры. Вант-Гофф — один из первых химиков, который обратил внимание на исследования Пфеффера, опубликованные в ботаническом журнале, и широко использовал результаты измерения осмотического давления для изучения равновесия в системах газов и разбавленных растворов. Более того,

используя принцип действия полупроницаемой мембраны, он разработал модель обратимого превращения. См. подробнее кн.: *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Указ. соч., с. 141—143, 239, 241.

РАЙХЕР Л. Т.— голландский химик, доктор химии с 1883 г., ассистент Вант-Гоффа в Амстердамском университете в 1883—1893 гг., с 1893 г.— приват-доцент аналитической химии там же. Результаты экспериментов Райхера широко использовались Вант-Гоффом при написании многих теоретических работ. Кроме «Очерков по химической динамике», можно указать как один из примеров важную статью о применении закона действия масс к слабым кислотам: *Van't Hoff J. H., Reicher L. Th.* Ueber die Dissociationstheorie der Elektrolyte.— Z. phys. Chem., 1888, Bd. 2, S. 781. См. также кн.: *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Указ. соч., с. 25, 26, 103, 133.

РАМЗАЙ У. (1852—1916) — английский химик и физик; заведовал кафедрами химии в университетах Глазго, Бристоля, а с 1887 г.— в Лондонском университетском колледже. Лауреат Нобелевской премии по химии (1904), открыл аргон, криптон, ксенон, неон, выделил гелий. Иностранный почетный член Петербургской АН 1913. Подробнее см. кн.: *Джуа М.* Указ. соч., с. 276—278.

РАММЕЛЬСБЕРГ К. Ф. (1813—1899) — немецкий ученый, химик-неорганик, занимался разработкой способов получения неорганических веществ.

РАУЛЬ Ф. (1830—1901) — известный французский физикохимик, профессор Университета в Гренобле. Занимался исследованиями в области электрохимии, термохимии и аналитической химии. В 1882 г. установил закон, носящий сейчас его имя, о котором и упоминает Вант-Гофф: при растворении грамм-молекулы любых веществ в 1000 г растворителя наблюдается примерно одинаковое понижение точки замерзания. Подробнее см. кн.: *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Указ. соч., с. 144—147, 151—153, 155, 157, 163.

РЕКУР А.— французский химик-неорганик. С 1901 г. — профессор химии в Университете г. Гренобля.

РЕНЬО А. В. (1810—1878) — французский химик, специалист в области органической и физической химии, профессор химии в Политехнической школе и Коллеж де Франс (Париж). Провел многочисленные и весьма точные определения таких важных для физической химии величин, как удельные теплоемкости, скрытые теплоты плавления, теплоты испарения и т.д. Подробнее см. кн.: *Фигуровский Н. А.* Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии. М.: Наука, 1979, с. 219, 223, 229, 230, 279, 306, 328, 346, 401, 405; *Джуа М.* Указ. соч., с. 191, 198, 199, 210, 215, 223, 243, 247, 352, 357, 388.

РИМАН Г. Ф. (1826—1866) — немецкий математик. Основатель теории функции комплексного переменного, выполнил классические работы по теориям дифференциальных уравнений, рядов, чисел. Занимался исследованиями в области неэвклидовой геометрии.

РОЗЕБОМ Г. В. Б. (1854—1907) — голландский физикохимик, коллега Вант-Гоффа по преподаванию в Амстердамском университете. В то же время, что и Вант-Гофф, провел изучение условий гетерогенного равновесия в двух- и трехкомпонентных системах на основании правила фаз, сформулированного в конце 1870-х годов У. Дж. Гиббсом. Подробнее см. кн.: *Джуа М.* Указ. соч., с. 406, 411.

РОСКО Г. Э. (1833—1915) — английский химик, профессор Колледжа Оуэна в Манчестере, работавший у Бунзена с 1855 г. над изучением особенностей протекания фотохимической реакции соединения водорода с хлором. Вместе с Бунзеном открыл в 1862 г. один из фотохимических законов (закон Бунзена—Роско). Этот закон связывает плотность почернения фотопластинки со временем ее освещенности.

РЮДОРФ Г. (1832—1902) — немецкий химик, с 1883 г. — профессор Высшей технической школы в Берлине. В 1861 г. установил зависимость точки замерзания от природы концентрированных соляных растворов. В 1864 г. впервые предложил простейшую диаграмму состояния двойной системы температура — состав и показал возможность определения точки перехода.

РЭЛЕЙ ДЖ. У. (1842—1919) — английский физик, президент Лондонского королевского общества, директор Кавендишской лаборатории. Труды по акустике, теории колебаний, молекулярному рассеянию света. Совместно с У. Рамзаем открыл ар-

гон (1894). Подробнее см. кн.: *Льоцци М.* Указ. соч., с. 210, 224, 271, 335—337, 339, 344, 358, 359, 361, 364.

СЕНТ-КЛЕР ДЕВИЛЬ А. Э. (1818—1881) — французский химик, профессор Сорбонны, ввел в химию понятие о диссоциации. Подробнее см. кн.: *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Указ. соч., с. 116—117; *Джуа М.* Указ. соч., с. 216, 398, 409.

СКАЦЦКИ А. (1810—1893) — итальянский химик и минералог, ректор Университета в Неаполе, член Академии де Линчей, один из руководителей Неаполитанской академии, занимался вопросами органической и физической химии.

СМИТ А. — английский физикохимик, изучал физические свойства насыщенных растворов гипса.

СОРЕ М. (1827—1890) — французский химик, исследователь редких элементов, занимался также изучением осмотического давления растворов. Вант-Гофф широко использует результаты исследований Соре для подтверждения своих представлений о природе осмотического давления.

СПРИНГ В. (1848—1911) — немецкий физикохимик, занимался исследованием влияния больших давлений на физические и химические свойства веществ, а также особенности их превращений. Вант-Гофф высоко оценил работы Спринга, назвав его в речи «Отношение физической химии к физике и химии», произнесенной на Международном конгрессе искусств и наук в г. Сент-Луисе (США), преемником Э. Мичерлиха в изучении представлений о химическом сродстве. В наши дни работы Спринга по праву считаются классическими в создании одного из разделов физической химии — учения о поведении веществ при экстремальных условиях.

ТАММАН Г. (1861—1938) — физикохимик, профессор физической химии вначале в Юрьевском (Дерптском, ныне Тартуском) а затем в Геттингенском университете. Иностранный почетный член АН СССР (1927). Занимался изучением солевых равновесий, явлений криталлизации, коллоидных систем. При помощи термического анализа изучал металлические сплавы. Большой вклад внес в развитие металлографии. Вант-Гофф использовал результаты работ Таммана при изучении солевых равновесий. Подробнее см. кн.: *Льоцци М.* Указ. соч., с. 406, 407.

ТИЛЬДЕН У. О. (1842—1926) — английский химик, специалист в области органической и физической химии. Занимался исследованиями амидов, синтетического каучука, терпенов, а также изучением удельных теплоемкостей, констант растворимости солей и других важных физикохимических характеристик.

ТОМСЕН Г. П. Ю. Ю. (ТОМСЕН ЮЛИУС) (1826—1909) — датский физик и химик, профессор Копенгагенского университета. Один из основателей термохимии. В 1852—1886 гг. проводил систематическое изучение тепловых эффектов химических реакций. Подробнее см. кн.: *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Указ. соч., с. 137, 139; *Джуа М.* Указ. соч., с. 397.

ТРАУБЕ М. (1826—1894) — немецкий физикохимик, занимался изучением химического равновесия.

УДЕМАН А. К. (1831—1895) — голландский физикохимик, профессор химии (1864—1885) и заведующий химической лабораторией (с 1885 г.) в Делфтском политехникуме.

УРЕХ Ф. В. К. — немецкий химик, специалист в области физической и органической химии, был ассистентом у профессоров Вислиценуса в Цюрихском университете и Эрленмейера — в Мюнхенском, в 1876—1882 гг.— приват-доцент в Технической высшей школе в Штутгарте.

ФАВР П. (1813—1880) — французский химик, занимался вопросами электрохимии и термохимии, вместе с Зильберманом в 1852 г. предложил термин «калория».

ФАРАДЕЙ М. (1790—1867) — английский физик, член Королевского общества. Основатель учения об электромагнитном поле. В 1831 г. открыл существование электромагнитной индукции, через 15 лет обнаружил вращение плоскости поляризации света в магнитном поле. Кроме того, он установил основные законы электролиза, разработал основы электрохимии, открыл диамагнетизм и сделал много других важных открытий в области естественных наук. Подробнее см. кн.: *Льоцци М.* Указ. соч., с. 226, 244, 250—251, 255, 264—278, 283—287, 297, 345; *Джуа М.* Указ. соч., с. 209.

ФЕРРАТИНИ А.— итальянский химик, специалист в области органической химии.

ФИТТИГ Р. (1835—1910) — немецкий химик, профессор Страсбургского университета (в то время Пруссия); автор многочисленных работ по изучению строения и особенностей превращения органических соединений.

ФИШЕР Э. (1852—1919) — немецкий химик-органик, был профессором химии в Эрлангене, Вюрцбурге и Берлине, лауреат Нобелевской премии по химии (1902); член-корреспондент Петербургской академии наук (1899). Основные работы — изучение красителей, установление строения и разработка методов синтеза пуринов, исследование широкого круга вопросов химии сахаров, аминокислот, белков и т. д. Подробнее см. кн.: *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Указ. соч., с. 23, 60, 61, 68, 154, 193; *Джуа М.* Указ. соч., с. 342—345.

ФРАЙНДЛЕР Р. Т.— французский химик, ученик Фриделя.

ФРАНКЛАНД Э. (1825—1899) — английский химик, ученик Либиха и Бунзена, профессор химии в Королевском колледже (Лондон), ввел в химию понятие о валентности атомов, оказал влияние на формирование атомно-молекулярного учения и основ органической химии. Подробнее см. кн.: *Джуа М.* Указ. соч., с. 247—249, 255—257, 264—266.

ФРЕЗЕНИУС К. Р. (1818—1897) — немецкий химик, аналитик и органик, ученик Либиха, занимался исследованием свойств красителей.

ФРЕНЕЛЬ О. Ж. (1738—1827) — французский физик, академик, занимался проблемами оптики: исследованием поляризованных лучей, двойного лучепреломления в кристаллах, установил волновую природу света при помощи интерференции и дифракции света.

ХАУЭР Ф. Р. (1822—1899) — австрийский геохимик, директор Минералогического музея в Вене, занимался также исследованием физико-химических свойств твердых растворов.

ХЕННИНГЕР А. Р. (1850—1884) — французский химик-органик.

ХИЛЛЬ Х. (1849—1908) — английский биохимик и химик-органик, с 1894 г. — профессор химии и руководитель химической лаборатории Университета в Кембридже. Занимался изучением органических соединений и особенностей их получения ферментативным путем.

ХОППЕ-ЗЕЙЛЕР Э. Ф. И. (1825—1895) — немецкий химик. Занимался вопросами неорганической, органической и физиологической химии в университетах Тюбингена и Страссбурга. Изучая химические свойства гипса, в 1866 г. получил полугидрат при нагревании гипса с водой при температуре около 150° С в запаянной трубке. Это доказало высказанные 12 годами ранее предположения его соотечественника Г. РОЗЕ (1795—1864) о продукте взаимодействия гипса с водой при повышенных температурах и давлениях.

ЦИММЕРМАН К. (1856—1885) — немецкий химик-неорганик, приват-доцент Мюнхенского университета.

ЧАППУИ Дж. (1854—1934) — французский ученый, профессор физики в университетах Пуатье и Парижа. Руководитель исследовательского отдела Общества газа в Париже. Занимался изучением предельных явлений в газовых смесях, в частности влиянием озона на свечение смесей фосфора с воздухом.

ШВАБ Л. К. — голландский химик, доктор химии с 1883 г., ученик и сотрудник Вант-Гоффа в лаборатории Амстердамского университета. Вместе со своим учителем, а также другим сотрудником Вант-Гоффа, Райхером, анализировал кинетические закономерности и механизм бимолекулярных реакций, исследовал характер влияния химического строения веществ на скорости их превращений. Результаты его экспериментов широко использовались Вант-Гоффом при написании обобщающих работ по химической динамике.

ШАНСЕЛЬ Г. Ш. (1822—1890) — французский химик-органик, профессор химии в Монпелье.

ШЕНБАЙН (Шенбейн) К. Ф. (1799—1868) — немецкий химик, профессор Университета в Базеле. В 1840 г. изучил свойства газа, образующегося при пропускании электрического разряда через воздух, и дал ему современное название — озон (от древнегреческого слова «озо» — пахну). В дальнейшем наряду с исследованием свойств озона занимался изучением сложных реакций окисления многих химических

соединений. Подробнее см. кн.: *Фигуровский Н. А.* Очерк общей истории химии. Развитие классической химии в XIX столетии. М.: Наука, 1979, с. 343, 443.

ШИФФ Р. (1854—1919) — итальянский химик, профессор фармацевтической химии Пизанского университета, занимался исследованиями в области органической и физической химии.

ШЛЕЗИНГ Ж. Ж. Т. (1824—1919) — французский химик, профессор агрохимии и аналитической химии в Париже, академик. Занимался преимущественно изучением химии и биохимии табака и продуктов, образующихся при окислении органических веществ.

ШТЕЦЕЛЬ В. (1843—1919) — немецкий химик-органик.

ЭВАН Т. — переводчик «Очерков по химической динамике» на английский язык, сотрудник Вант-Гоффа по лаборатории Амстердамского университета, занимался изучением предельных явлений при газофазных реакциях окисления.

ЭЙКМАН И. Ф. — голландский физикохимик, профессор университетов в Токио (Япония) и Гронингене (Нидерланды). Занимался изучением физических свойств растворов. В 1895 г. предложил эмпирическую формулу для определения молекулярной рефракции.

ЭЙЛЕР-ХЕЛПИН К. (1873—1964) — немецкий химик и биохимик, основная научная деятельность его прошла в Швеции, лауреат Нобелевской премии (1929). Исследования по ферментативной и общей биохимии, проведенные им в первой половине XX в., послужили основой для разработки проблем наследственности и развития медицинской химии. В первые годы после окончания Берлинского университета Эйлер-Хелпин занимался работами в разных областях химии; в 1900 г. он выполнил исследование под руководством Вант-Гоффа.

ЭЛЬБЕ К. (1858—1933) — немецкий физикохимик, с 1894 г.— профессор и директор физико-химической лаборатории Гиссенского университета. Известен работами по электролизу органических соединений.

ЭНГЕЛЬ Р. (1850—1916) — французский ученый, профессор химии в университетах Парижа и Монпелье. Занимался исследованиями в различных областях химии, в том числе, и изучением растворимости твердых веществ.

ЭРЛЕНМЕЙЕР Э. (1825—1909) — немецкий химик, профессор химии в Гейдельберге и Мюнхене; основые работы в области органической химии. Эрленмейер открыл изомасляную кислоту, провел синтез гуанидина, выполнил другие важные исследования в органической химии. В настоящей статье цитируется работа Эрленмейера в другой области науки — физической химии по изучению растворимости полугидрата. Подробнее см.: *Джуа М.* Указ. соч., с. 285, 295, 307, 314, 348, 359.

ЮСТ Г. — немецкий физикохимик, сотрудник Вант-Гоффа по Берлинской лаборатории, занимался вопросами равновесий в системах двойных солей.

ЯКОБИ К. Г. (1804—1851) — немецкий математик, автор замечательных работ по теории эллиптических функций, вариационному исчислению, дифференциальным уравнениям, теоретической механике и некоторым другим областям математики.

Н. А. Фигуровский

# ЯКОБ ГЕНДРИК ВАНТ-ГОФФ (1852—1911) ОЧЕРК ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

В истории химии вторая половина XIX в. ознаменовалась крупнейшими открытиями, имевшими общенаучное значение. Достаточно вспомнить, что в 60—70-х годах окончательно восторжествовало атомно-молекулярное учение, была разработана теория химического строения органических соединений и был открыт периодический закон химических элементов.

В последние десятилетия XIX в. химия поднялась в своем развитии на неизмеримо более высокую ступень по сравнению с уровнем 50-х годов. Структура ее радикально изменилась. Вместо довольно расчлененного в начале XIX в. химического знания возник комплекс химических наук — аналитическая, неорганическая и органическая химия, каждая со своими специфическими объектами и методами исследований. В 80-х годах в качестве самостоятельной науки выделилась физическая химия.

Процесс дифференциации химических знаний и возникновение комплекса химических наук оказали существенное влияние на весь дальнейший характер исследований, тесно связанный также с потребностями бурно развивавшейся промышленности (в том числе и химической). В XIX в. возникли многочисленные научные школы, деятельность которых оказалась направленной на решение определенных специфических проблем, возникавших в процессе развития химии на новом этапе.

При самом общем знакомстве с историей химии последних десятилетий XIX в. может сложиться впечатление, что ожесточенная теоретическая борьба в химии, происходившая в середине столетия по вопросам конституции органических соединений, к концу столетия стихла (после утверждения атомно-молекулярной теории и признания теории химического строения). В действительности же «мирного» времени» в химии не наступило. Споры и дискуссии продолжались с неослабевающей силой и в конце столетия. Однако объектами дискуссий были в то время уже иные принципиальные вопросы, связанные, в частности, с физико-химической трактовкой химических процессов.

Новая теоретическая база химии поставила перед исследователями множество проблем, рациональное решение которых потребовало отказа от многих традиционных представлений. Поэтому фронт теоретической борьбы расширился и в ряде случаев дискуссии приняли острый характер. В борьбу включились не только химики, но и представители других областей науки. Многие видные физики оказались вовлеченными в иссле-

дования важных для развития химии «пограничных проблем»: атомно-молекулярного учения, кинетической теории, энергетики химических процессов, химической статики и динамики.

С другой стороны, и сами химики стали все чаще прибегать к трактовке химических явлений и процессов с точки зрения законов физики, особенно термодинамики. Такой союз физики и химии, как известно, принес богатейшие плоды и стал главной предпосылкой основания в 80-х годах XIX в. физической химии.

В обстановке быстрого прогресса химии и формирования ее теоретических основ протекала научная деятельность замечательного ученого последней четверти XIX — начала XX столетия Я. Г. Вант-Гоффа — одного из основателей физической химии.

Якоб Гендрик Вант-Гофф [1] родился 30 августа 1852 г. в старинном голландском городе Роттердаме, где его отец занимался в то время врачебной практикой.

Начальное образование Вант-Гофф получил в частной школе вблизи Роттердама. Уже здесь, в годы детства, проявились выдающиеся способности будущего знаменитого ученого, особенно в области математики и физики. Отличаясь большим прилежанием, Вант-Гофф стал одним из первых учеников своего класса. В то же время он увлекался музыкой, экскурсиями по окрестностям Роттердама, интересовался энтомологией и занимался спортом.

В 1867 г. 15-летний Вант-Гофф успешно выдержал вступительный экзамен в 4-й класс пятиклассной Высшей городской школы, где основное внимание уделялось изучению математики и естественных наук, а древние языки не преподавались.

В Высшей городской школе молодой Вант-Гофф увлекся химией и с усердием занимался опытами в школьной, а затем и в собственной домашней лаборатории.

Уже через несколько недель после окончания школы Вант-Гофф покинул родительский дом и отправился в Делфт, где поступил в Политехническую школу (Политехникум), желая получить специальность химика-технолога.

Усиленно занимаясь химией в Политехнической школе, Вант-Гофф уделял много времени и изучению математики, которая также была там обязательным предметом. Он занимался с большой настойчивостью и уже в 1871 г. закончил Политехническую школу за два года вместо положенных трех.

В октябре 1871 г. Вант-Гофф стал студентом старинного Лейденского университета. Однако он пробыл здесь недолго — всего один год. Как обычно, он усердно занимался, отдавая, впрочем, дань новым увлечениям — философии и поэзии. У него возникла даже мысль — целиком посвятить себя поэзии, но, видимо, первые его опыты в этой области оказались неудачными. Убедившись в этом, Вант-Гофф принял окон-

---

[1] *Блох М. А.* Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923, с. 14—15.

чательное решение — готовиться к научно-исследовательской деятельности в области химии.

В начале 70-х годов XIX в. Лейденский университет уже потерял былую славу мирового химического центра, которой он пользовался со времени Г. Бургаве (1668—1738). Вант-Гофф хорошо это понимал и пришел к выводу, что для серьезного изучения новейшей химии и особенно для подготовки к научно-исследовательской деятельности ему следует перейти в другой университет. Он избрал Боннский университет, где в то время профессором химии был получивший мировую известность, А. Кекуле (1829—1896).

Вант-Гофф был зачислен в число студентов Боннского университета и немедленно приступил к экспериментальным исследованиям. Он заметил в одном из писем, что получил «прекрасное место в лаборатории» Кекуле, и с обычным трудолюбием и настойчивостью начал занятия в лаборатории, работая ежедневно с 9 ч утра до 6 ч вечера. Непосредственное наблюдение за работой практикантов осуществлял ассистент Кекуле О. Валлах (1847—1931), впоследствии профессор в Геттингене. Товарищами Вант-Гоффа по занятим органической химией были большей частью иностранцы — французы, бельгийцы, испанцы (из Латинской Америки) и англичане.

Кекуле как руководитель работ был внимательным к Вант-Гоффу в первые месяцы его работы в лаборатории, ежедневно интересовался ходом работ, успехами и затруднениями. Он скоро обратил особое внимание на трудолюбие Вант-Гоффа и решил использовать его знания и способности для выполнения собственных исследований. В связи с этим между профессором и практикантом возник конфликт. Вот как писал об этом Вант-Гофф в одном из писем к родителям: «Маленький спор с профессором Кекуле: у него возникли новые идеи о камфоре и терпентине, и он хочет использовать нескольких лаборантов для обработки их, т. е. он хочет нескольких внесших плату лаборантов [2] превратить в неоплачиваемых частных ассистентов. Я этого предложения не принял и был вынужден искать собственную тему для разработки, и теперь, когда я занят этой темой, профессор Кекуле ко мне относится не так, как прежде, и продолжает привлекать новых ассистентов».

Это столкновение с профессором, хотя и представляло собой мелкое происшествие, все же, видимо, волновало Вант-Гоффа. Некоторое время он самостоятельно работал с синильной кислотой, а затем перешел к синтезу и исследованиям пропионовой кислоты [3]. Работал он с полной отдачей сил. «Химия,— писал он,— была моей маленькой обителью и вне ее все было покрыто туманом, как ночью, в которой я тщетно искал свой путь» [4].

Но, естественно, и, помимо химии, многое другое привлекало к себе внимание молодого ученого. Он увлекался литературой, особенно поэ-

---

[2] В то время в германских университетах обучение и работа в лабораториях оплачивались учащимися и практикантами.

[3] См. статьи 1 и 9 разд. II.

[4] *Блох М. А.* Указ. соч., с. 23.

зией Байрона, много читал, встречался с друзьями. Его образ жизни в Бонне, мысли, которые его занимали, довольно подробно описаны в письмах к родителям, широко использованных его учеником и биографом Э. Когеном [5]. В одном из писем Вант-Гофф намекает на опасности, грозившие ему в связи с работами с синильной кислотой. Но, тут же он пишет: «...я принял твердое намерение что-нибудь открыть, так что я каждый протекший день рассматриваю как приближающий меня на 24 ч ближе к поставленной цели» [6]. Однако его продолжает беспокоить конфликт с Кекуле. В том же письме имеются следующие строки: «...в течение последних 14 дней я испытал чувства человека, которому предстоит длинная зима и который как раз занят тем, что сжигает последние дрова» [7].

Такие настроения вызвали у Вант-Гоффа желание покинуть лабораторию Кекуле и перейти в другую лабораторию. Он «находил Кекуле несимпатичным» [8]. Но уйти без какой-либо аттестации или удостоверения означало вызвать к себе подозрения в новой лаборатории. «...Я думаю о том,— писал Вант-Гофф,— что будут говорить за моей спиной, когда я оставлю Бонн. Я был младшим в лаборатории и единственным, который отказался выполнять «камфорную службу». Я хотел работать над своими собственными идеями, хотя я не был воспитан ни в одном известном университете... Из меня наука сделает Дон-Кихота, неудачного оригинала.... При таких обстоятельствах в среду после обеда ко мне пришел профессор Кекуле и спросил меня, чем я занимался и что я намерен дальше делать, и, когда я ему ответил, он заметил: «Это прекрасная мысль, которая может привести к синтезу общего характера». Я тотчас же принялся за работу...» [9]. Речь шла о работе над синтезом пропионовой кислоты.

«...Кроме того,— продолжал Вант-Гофф, — меня давила, словно свинец, необходимость просить профессора Кекуле об удостоверении. Я ему не повиновался и теперь приходится его о чем-то просить. И о чем? Разве я могу на что-нибудь сослаться, разве только на прилежание, а для этого достаточно было бы удостоверения от швейцара. Я решился в пятницу просить его выдать мне удостоверение о моем прилежании и сказать: если бы я был не только прилежен, то я бы и о большем просил. В пятницу я был уверен в результате своих опытов» [10].

Дело закончилось, однако, вполне благополучно. «В субботу,— продолжает Вант-Гофф,— поставив препараты на стол, я ожидал Кекуле... Он пришел примерно через полчаса, все осмотрел и обнюхал.

---

[5] *Cohen E.* Jacobus Henricus van't Hoff: Sein Leben und Wirken. Leipzig, 1912; *Cohen E.* Van't Hoff.— In: *Bugge G.* Das Buch der grossen Chemiker. B., 1930, Bd. II, S. 391. Эти и другие сочинения широко использованы в кн.: Блох М. А. Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг., 1923.

[6] *Блох М. А.* Указ. соч., с. 24.

[7] *Блох М. А.* Там же.

[8] *Partington J. R.* A History of Chemistry. Vol. IV. L., 1964, p. 656.

[9] *Блох М. А.* Указ. соч., с. 25.

[10] *Блох М. А.* Там же.

Кекуле поговорил одну минуту с ассистентом, который, конечно, все подтвердил, затем он на меня взглянул, ничего не сказав. Я также взглянул на него. Он тогда поздоровался со мной и начал сердечно смеяться... Его последние слова были: «Удостоверение вы получите и очень хорошее» [11].

Действительно, 17 июня 1873 г. Вант-Гофф получил от Кекуле удостоверение, в котором говорилось: «...Вант-Гофф выделялся прекрасными познаниями в различных отраслях химии и, будучи уже искусным в постановке опытов, занимался частью изготовлением химических препаратов, частью самостоятельными исследованиями, обещающими дать крайне интересные результаты» [12]. Кроме того, Кекуле посоветовал Вант-Гоффу продолжать свои исследования в каком-либо крупном университете, если обстоятельства это позволят.

Прежде чем последовать этому совету, Вант-Гофф отправился в Утрехт, где в университете успешно сдал докторский экзамен (22 декабря 1873 г.). Этот экзамен давал ему права добиваться получения докторской степени.

Оказал ли Кекуле какое-либо влияние на дальнейшее формирование Вант-Гоффа как ученого? Сам Вант-Гофф впоследствии отвечал на этот вопрос неопределенно, указывая, что «Кекуле мало о нем заботился» [13]. Но, конечно, «ореол» Кекуле как ученого с мировым именем и его выдающиеся исследования и открытия так или иначе повлияли на молодого Вант-Гоффа.

Заметим, что Вант-Гофф был не одинок, высказывая неудовлетворенность руководством Кекуле. Профессор химии в Варшаве А. Н. Попов, работавший у Кекуле в 1871—1872 гг. в тех же условиях, что и Вант-Гофф, также отмечает серьезные недостатки Кекуле как научного руководителя [14].

В январе 1874 г., выполняя совет Кекуле, Вант-Гофф отправился в Париж с намерением продолжать экспериментальные исследования по органической химии в лаборатории видного химика Ш. А. Вюрца (1817—1884). По дороге в Париж он на несколько дней заехал в Бонн.

Вюрц — один из основоположников органической химии. Ученик Ж. Б. Дюма (1800—1884) и его преемник по кафедре, Вюрц был свидетелем и участником бурного периода становления органической химии. Его выдающиеся теоретические и экспериментальные исследования стали школой для нескольких поколений химиков-органиков. Среди друзей и учеников Вюрца мы видим, помимо соотечественников, немало иностранных ученых, в том числе и русских [15].

В 70-х годах XIX в. Вюрц был профессором и заведовал химической лабораторией в Медицинской школе (с 1853 г.). Он любезно принял Вант-Гоффа, который вскоре вошел в круг молодых ученых, работав-

---

11 *Блох М. А.* Указ. соч., с. 26.
12 *Блох М. А.* Там же.
13 *Cohen E.* Van't Hoff.— In: *Bugge G.* Das Buch der grossen Chemiker, Bd. II, S. 397.
14 *Быков Г. В.* Август Кекуле. М., 1964, с. 183.
15 *Мусабеков Ю. С.* Шарль Адольф Вюрц. М., 1965, с. 74.

ших в лаборатории. Какого-либо специального исследования у Вюрца Вант-Гофф не предпринял, занимаясь главным образом совершенствованием методов лабораторной работы. Но он с большим вниманием и интересом прислушивался к содержательным беседам и научным дискуссиям, которые проходили в лаборатории Вюрца. Именно такое общение с замечательным ученым и его талантливыми учениками, творческая «демократическая» обстановка в лаборатории и привлекали в нее многих молодых ученых разных стран.

Из сотрудников Вюрца Вант-Гофф ближе сошелся с одним из его ассистентов А. Р. Геннингером (1850—1884), впоследствии профессором агрохимии в Париже. Геннингер познакомил Вант-Гоффа с молодым химиком из Эльзаса Ж. А. Ле-Белем (1847—1930), имя которого в дальнейшем оказалось неразрывно связанным с именем Вант-Гоффа. Вероятно, под влиянием бесед и дискуссий в лаборатории при участии Вюрца Вант-Гоффа и Ле Беля заинтересовала идея о пространственном расположении атомов в молекулах органических соединений. Однако они не обсуждали друг с другом этой идеи, каждый шел своим путем, ничего не зная о мыслях другого.

Будучи в Париже, Вант-Гофф познакомился с работами Луи Пастера (1822—1895) о молекулярной дисимметрии органических соединений [16], которые несомненно оказали определенное влияние на ход его мыслей.

Пребывание в Париже было, однако, недолгим. Уже в конце октября 1874 г. Вант-Гофф — снова в Утрехте. Здесь он в течение нескольких месяцев завершает университетское образование защитой докторской работы. От Вюрца Вант-Гофф получил соответствующее удостоверение, отмечавшее, что он «проявил глубокие познания, непрерывное усердие и выдающиеся способности в занятиях по практической химии» [17].

Докторская работа Вант-Гоффа, защищенная в Утрехтском университете 22 декабря 1874 г., была посвящена синтезу циануксусной и малоновой кислот. Она состояла из литературного обзора способов синтеза двух основных кислот и небольшой экспериментальной части, в которой были описаны синтезы ранее известными методами. Работа была высоко оценена оппонентом — физиологом Дондерсом [18], и Вант-Гофф получил искомую ученую степень «Matheseos Magister et Philosophiae naturalis Doctor».

Но незадолго до защиты докторской диссертации, а именно в начале сентября 1874 г., Вант-Гофф, как выражаются биографы, «удивил» химиков, опубликовав на голландском языке небольшую брошюру (14 страниц) под длинным заглавием «Предложение изображать применяемые в настоящее время структурные формулы в пространстве и связанное с этим замечание о соотношении между оптической вращательной способностью и химической конституцией органических соединений». Имя автора стояло в конце брошюры.

---

[16] *Пастер Л.* Избр. тр. М., 1960, ч. 1, с. 9 и след.
[17] *Блох М. А.* Указ. соч. с. 29.
[18] Оценка Дондерса была такова: «ex ungue leonem», т. е. буквально «из львиных когтей».

Однако появление этой небольшой брошюры не вызвало реакции со стороны химиков. Это можно объяснить, впрочем, ограниченной доступностью голландского языка. Вскоре брошюра была переведена на французский язык и опубликована вновь в голландском журнале [19].

Вант-Гофф, очевидно, придавал особое значение гипотезе, высказанной в этой статье. Немедленно после защиты докторской диссертации он принялся за переработку своей статьи, намереваясь опубликовать ее во Франции. Это казалось тем более необходимым, что в ноябре 1874 г. появилась публикация на ту же самую тему в журнале Французского химического общества. Публикация принадлежала уже упоминавшемуся Ле Белю [20] и была озаглавлена «Соотношение между химической конституцией и вращательной способностью» [21]. Изложение гипотезы о пространственном расположении атомов в молекулах органических соединений у Ле Беля было более общим и абстрактным по сравнению со стереохимическими представлениями Вант-Гоффа [22].

Можно указать немало примеров из истории науки одновременного появления сообщений различных ученых об одних и тех же открытиях, сделанных независимо друг от друга. Нередко в связи с такой одновременностью открытий возникали споры о приоритете, вносившие ненужные осложнения в развитие новых идей. В данном случае, однако, вопрос о приоритете не поднимался. Оба автора поддержали друг друга в отстаивании новых идей.

Занимаясь подготовкой нового французского издания статьи, Вант-Гофф был озабочен поисками работы. В этом отношении ему явно «не везло». Он получил отказ на просьбу занять вакантное место учителя гимназии в городке Бреда.

«Вчера здесь был доктор Я. Г. Вант-Гофф из Роттердама,— писал начальству директор гимназии,— перед этим он прислал мне свою докторскую работу, а также и другие статьи, из которых следует, что он занимался главным образом органической химией. Естественной историей он интересовался меньше. Поскольку я мог судить по внешности, он производит впечатление изобретателя. Он задумчив и углублен в свое открытие. Он выглядит неряшливым. Коллеги, которые видели его в клубе, протестуют против принятия его на работу и говорят: «Это не человек, подходящий для Бреды». Я боюсь, что он будет рассеянным и будет испытывать трудности с учениками» [23].

---

[19] *Van't Hoff J. H.* Sur les formules de structure dans l'espas.— Arch. Néerl. Sci. exact. et natur., 1874, t. 9, p. 445. (См. статью 3 разд. II настоящего издания).

[20] Ле Бель Ж. А. (1847—1930) по окончании Политехнической школы в Париже был ассистентом в Страсбурге, затем работал некоторое время в лабораториях Балара и Вюрца в Париже. После продажи принадлежавших ему нефтяных приисков в Пехельбронне он жил в Париже и проводил химические, а также физические исследования.

[21] Bull. Soc. chim. France, 1874, t. 22, p. 337.

[22] Подробнее см. кн.: *Быков Г. В.* История стереохимии органических соединений. М., 1966, с. 48—53.

[23] *Cohen E.* Op. cit., S. 391—392; *Блох М. А.* Указ. соч., с. 32.

В одном директор гимназии оказался прав: Вант-Гофф действительно был человеком «не для Бреды». Однако еще долгое время Вант-Гофф не мог найти подходящего места для работы. Он оказался вынужденным давать частные уроки.

Лишь в марте 1876 г. Вант-Гофф был избран доцентом химии Ветеринарной школы в Утрехте. Но и здесь, несмотря на наличие вакантного места, ему не удалось занять кафедру неорганической химии. Вероятно, его новаторство в преподавании (он математизировал курс химии, читая его как раздел математической физики) вызвало к нему подозрительное недружелюбие со стороны коллег.

Между тем еще в ноябре 1875 г. к Вант-Гоффу обратился с письмом профессор Вюрцбургского университета И. Вислиценус (1835—1902), известный своим активным участием в пропаганде теории химического строения. Вислиценус спрашивал, не будет ли Вант-Гофф возражать против перевода и издания его брошюры на немецком языке. В письме, между прочим, говорилось: «Позвольте мне сказать, что ваши теоретические представления доставили мне большую радость и удовольствие» [24]. Это было уже признанием идеи Вант-Гоффа и не могло не доставить ему удовлетворения. В конце 1875 г. брошюра Вант-Гоффа под заглавием «Расположение атомов в пространстве» вышла на немецком языке в переводе ассистента Вислиценуса Ф. Германа и с его замечаниями, снабженная предисловием И. Вислиценуса.

Казалось, что с выходом немецкого издания работы Вант-Гоффа признание его замечательных стереохимических представлений вполне обеспечено. Однако совершенно неожиданно его взгляды подверглись резкой критике со стороны авторитетных химиков. В 1875 г. Вант-Гофф просил одного из друзей сообщить о стереохимической теории Французскому химическому обществу. Такое сообщение состоялось. Один из участников этого заседания, известный химик М. Бертло (1827—1907), при обсуждении отметил, что, хотя, возможно, гипотеза Вант-Гоффа и дает некоторые преимущества в изображениях формул, сравнительно с обычным их изображением на плоскости, она не может считаться научно обоснованной до тех пор, пока неизвестны колебания атомов в молекулах. В дальнейшем Бертло выдвинул и другие аргументы против применения пространственных формул, указывая, в частности, что в некоторых случаях оптическая активность наблюдается у соединений и при отсутствии в их молекулах асимметрического атома углерода [25].

Вскоре после появления немецкого перевода брошюры Вант-Гоффа с резкими выпадами против идеи о пространственных конфигурациях молекул и автора этой идеи выступил видный немецкий химик Г. Кольбе (1818—1884), принципиальный противник теории химического строения. В статье Кольбе, озаглавленной «Знамение времени II», по поводу брошюры Вант-Гоффа говорилось: «В одной, недавно опубликованной статье

---

[24] *Cohen E.* Op. cit., S. 398.

[25] Подробнее об этом см.: *Быков Г. В.* Указ. соч., с. 53—55; *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1978, с. 55—56.

под тем же заглавием [26] я уже указал в качестве одной из причин теперешнего упадка химических исследований в Германии на отсутствие общего и основательного химического образования, вследствие чего немалое число наших химических профессоров ведет работы с большим ущербом для науки. В результате такого положения берет верх ложная ученость, кажущееся остроумие, в действительности тривиальное, бессмысленная натурфилософия, которая еще 50 лет назад была отвергнута благодаря точным исследованиям. В то же время псевдоестествоиспытатели вытаскивают из старого чулана запрятанные там заблуждения человеческого духа, вновь наряжают и накрашивают их, как публичную девку, желая ввести ее в хорошее общество, к которому она не принадлежит. Тот, кому эти опасения покажутся преувеличенными, пусть прочтет, если может, полное фантастических измышлений сочинение Вант-Гоффа и Германа «Расположение атомов в пространстве». Я игнорировал бы это сочинение, как и другие подобного рода, если бы один видный химик не оказал ему своей протекции и не рекомендовал бы его с теплотой как достойное похвалы. Некоему доктору Я. Г. Вант-Гоффу, занимающему должность в Утрехтской ветеринарной школе, очевидно, не по вкусу точные химические исследования. Он счел более удобным сесть на Пегаса (очевидно, заимствованного из Ветеринарной школы) и в своей «Химии в пространстве» объявил, что он обнаружил во время своего смелого полета над химическим Парнасом, каким образом атомы расположены в мировом пространстве... и т.д.» [27].

Кольбе особенно негодовал, что с новыми теоретическими идеями, относящимися к «высочайшей проблеме химии», выступили не признанные химики, а никому не известные молодые люди, причем один из них работал в Ветеринарной школе в Утрехте (Вант-Гофф), а другой — в Сельскохозяйственном институте в Гейдельберге (Ф. Герман).

Выступление Кольбе характеризует не только личность его автора, отличавшегося прямолинейной резкостью и даже грубостью в своих суждениях и оценках новых идей в науке. Это выступление представляет собой отголосок, казалось, уже давно затихшей теоретической борьбы в химии в середине XIX в. Заметка Кольбе — яркое свидетельство того, что в середине 70-х годов среди химиков еще имелись рьяные противники теории строения соединений и других новейших теоретических представлений.

Вант-Гофф с большим достоинством, хотя и в немногих словах, ответил на выпады Кольбе. Выступая в октябре 1877 г. на собрании Немецкого химического общества в Берлине, он сказал: «Если кто-либо, пусть даже такой заслуженный человек в химии, как Кольбе, считает, что химик не должен трудиться над разработкой теории, потому что он еще неизвестен и служит в Ветеринарном училище, если этот кто-нибудь не находит достойным приветствовать нового воззрения (можно допустить,

[26] Первая статья под таким же заглавием была опубликована Кольбе в: J. prakt. Chem. Sér. 2, 1876, Bd. 14, H. 5/6, S. 268—278.

[27] J. prakt. Chem. Sér. 2, 1877, Bd. 15, S. 473; Цит. по кн.: *Блох М. А.* Указ. соч., с. 32—33.

ошибочного) так же, как герои Гомера приветствовали своих врагов перед боем, то я утверждаю, что такого рода поведение не может быть «знамением времени», а лишь служит для познания отдельного лица» [28].

Конечно, эпизод с выступлением Кольбе не мог оказать сколько-нибудь значительного влияния на распространение и признание стереохимической теории. Уже в конце 70-х годов XIX в. значительная часть химиков признала новые представления. Многие ученые, и прежде всего сам Вант-Гофф, приняли активное участие в экспериментальных исследованиях, связанных с выяснением отдельных вопросов приложения стереохимических представлений к объяснению свойств органических соединений, в частности их оптической активности, изомерии и т. д.

Пространственные структурные модели молекул весьма наглядно объясняли оптическую вращательную способность соединений наличием в их молекулах асимметрического атома углерода. В начале 70-х годов число таких соединений было невелико, было известно лишь около 20 оптически активных веществ. Но их число, особенно после появления статьи Вант-Гоффа «Расположение атомов в пространстве», очень быстро росло. В 1879 г. Г. Ландольт привел список уже около 300 оптически активных веществ [29]. В дальнейшем число их продолжало быстро расти.

Однако некоторые ученые, выступавшие против стереохимических представлений, в том числе и Бертло, указывали на случаи, когда оптическая активность проявляется в соединениях, не содержащих асимметрического атома углерода. Так, Бертло утверждал, что стирол (фенилэтилен), полученный из стиракса, обладает способностью вращать плоскость поляризации. Вант-Гофф предпринял специальное исследование и показал, что стирол, полученный из стиракса, содержит примесь, обладающую вращательной способностью, и что чистый стирол оптически неактивен [30].

Далее Вант-Гофф исследовал оптическую активность янтарной кислоты, которая, по утверждению Л. Пастера, могла быть получена в оптически активном состоянии. Вант-Гофф показал, что янтарная кислота, полученная из оптически деятельной яблочной кислоты, после соответствующей очистки не обладает оптической активностью [31].

Кроме того, Вант-Гоффу пришлось специально исследовать вопрос об оптически неактивных соединениях, содержащих, однако, асимметрические атомы углерода. Будучи вполне уверенным в справедливости стереохимической теории, Вант-Гофф допустил, а затем и экспериментально показал, что при расщеплении таких (рацемических) соединений каждый из полученных компонентов обладает оптической активностью. В данном случае был, в частности, использован метод Пастера, применявшийся им при расщеплении виноградной кислоты [32].

---

[28] *Cohen E.* Op. cit., S. 400.

[29] *Вальден П.* Двадцать лет стереохимических исследований.— В кн.: Наука и жизнь. Пг., 1921, ч. III, с. 201—202.

[30] См. статьи 4, 5 и 6 разд. II настоящего издания.

[31] См. статьи 11 и 12 разд. II настоящего издания.

[32] *Пастер Л.* Указ. соч., с. 23 и след.

Для утверждения и дальнейшего развития стереохимической теории большое значение имели и результаты экспериментальных исследований других ученых, особенно Ле Беля, Вислиценуса, Ладенбурга и др.[33]

26 июня 1877 г. Вант-Гофф благодаря рекомендациям друзей получил приглашение занять должность лектора Амстердамского университета. Вант-Гофф не без сожаления покинул Утрехт, где успешно началась его научная деятельность. В Амстердаме уже через год он стал профессором химии, минералогии и геологии, а в дальнейшем и физической химии. Здесь Вант-Гофф работал в течение 18 лет, которые, пожалуй, были лучшим периодом его жизни и научной деятельности. Он стал профессором, будучи еще совсем молодым, в возрасте всего лишь 26 лет, однако получившим к тому времени широкую известность своими исследованиями. Наряду с чтением курсов лекций Вант-Гофф продолжал и даже значительно расширил свои экспериментальные и теоретические исследования, вскоре принесшие ему мировую славу.

Первые годы деятельности в Амстердамском университете Вант-Гофф посвятил организации и устройству химической лаборатории, которая вскоре стала центром притяжения химиков из разных стран, особенно молодых, стремившихся вести исследования под руководством прославленного ученого. Ко времени переезда в Амстердам Вант-Гофф закончил основные исследования, связанные с подтверждением стереохимической теории. Однако он и в дальнейшем с естественным интересом следил за развитием и успехами этой теории.

В период с 1878 по 1884 г. Вант-Гофф опубликовал лишь несколько небольших статей по различным вопросам химии, частью совместно с сотрудниками. Занятый в эти годы педагогической работой и устройством лаборатории, он как бы искал новые области приложения своих сил.

В 1881 г. вышла книга Вант-Гоффа «Воззрения по органической химии» [34], работа над которой была начата еще в Утрехте. Эта книга в настоящее время не очень известна. Как впоследствии указывал сам Вант-Гофф (1892), идея, положенная им в основу «Воззрений по органической химии», состояла в попытке установить взаимную связь между строением молекул веществ с их физическими и химическими свойствами. Один из биографов Вант-Гоффа заметил, что, к сожалению, эта попытка не могла привести к общим и существенным однозначным выводам, так как (по крайней мере, в то время) сведения о механизме органических реакций имели качественный характер [35]. Только в дальнейшем с развитием термохимических исследований и приложениями термодинамики и кинетики

---

[33] О дальнейшем развитии стереохимии см.: *Чугаев Л. А.* Вант-Гофф и судьбы стереохимии.—В кн.: Новые идеи в химии. СПб., 1912, с. 9; *Быков Г. В.* История стереохимии органических соединений. М., 1966; *Гьельт Э.* История органической химии. Харьков, 1937, с. 204, 265; *Вальден П.* Указ. соч., с. 179.

[34] *Van't Hoff J. H.* Ansichten über die organische Chemie. Braunschweig, 1881, Bd. 1—2. (Предисловие к книге написано в 1877 г.).

[35] Чаще название этой книги переводится как «Воззрения на органическую химию».

к трактовке химических процессов познание механизма химических превращений продвинулось вперед.

Для Вант-Гоффа «Воззрения по органической химии» оказались важной ступенью в развитии теоретических представлений о химических процессах. Разрабатывая общие идеи о связи строения вещества с его физическими и химическими свойствами, Вант-Гофф на основе анализа синтетического материала органической химии пришел к проблеме химического сродства, к признанию значения термохимических данных и химической термодинамики в познании сущности химических превращений и, главное, к проблемам химического равновесия и скорости химических реакций. Все это вскоре отразилось в научном творчестве замечательного ученого.

В 1884 г. появилась широко известная книга Вант-Гоффа «Очерки по химической динамике» [36]. Сам Вант-Гофф впоследствии (1892) указал на связь появления этой книги со своими «Воззрениями по органической химии»: «... я был молод и хотел познать связь между строением и химическими свойствами, ведь формула строения является только выражением всех свойств вещества, и таким образом возникли мои «Воззрения на органическую химию», которых вы не знаете, их не стоит знать, они лишь для меня имели значение, так как они мне отчетливо показали существующий пробел. И так я дошел до скорости реакции, и так возникли мои «Очерки по химической динамике»».

«Скорость реакции была моей главной целью, непосредственно и рядом с ней — химическое равновесие. Ведь равновесие, с одной стороны, основывается на равенстве скоростей двух противоположных реакций, с другой — на связи с термодинамикой» [37].

О значении для развития науки «Очерков по химической динамике» написано немало [38]. Н. Н. Семенов в предисловии к русскому изданию (1936) книги Вант-Гоффа писал: «Études de dynamique chimique» — это одна из тех книг, которые, как вехи, отмечают главный путь развития человеческого знания. Таких книг очень мало — они составляют, вероятно, доли процента от общей книжной научной продукции, главная часть которой является более или менее полезной в педагогическом отношении

---

[36] *Van't Hoff J. H.* Études de dynamuiqe chimique. Amsterdam, 1884. См. работу 1 разд. I настоящего издания.

[37] Цит. по кн.: *Блох М. А.* Указ. соч., с. 35. См. также работу 2 разд. III настоящего издания.

[38] Значение «Очерков по химической динамике» для развития химии рассмотрено как в работах историко-биографического плана, так и в историко-химических исследованиях. Из первых следует назвать на рус. яз.: *Блох М. А.* Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг: НХТИ, 1923, с. 104—123; *Добротин Р. Б.*, *Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977, с. 93—114. Из вторых: *Крицман В. А.* Структурно-кинетические закономерности. М.: Наука, 1974, с. 149—151; *Крицман В. А.*, *Родный Н. И.* О периодизации истории науки (На примере химической кинетики).— В кн.: Вопросы истории естествознания и техники 1972, вып. 2 (35), с. 15—25; см. также литературу на с. 448—452, 538 настоящего издания; *Крицман В. А.* Химическая кинетика.— В кн.: Всеобщая история химии: История учения о химическом процессе. М.: Наука, 1981, с. 287—292.

компиляцией либо оригинальной, но, как оказывается впоследствии, неверной концепцией»[39].

Появление «Очерков по химической динамике» ознаменовало рождение физической химии — одной из основных химических наук, посвященных изучению химических процессов. Вант-Гофф, по существу, впервые широко использовал здесь при трактовке химических процессов принципы термодинамики и математические методы.

Принципы термодинамики вошли в арсенал методов исследования химических процессов через термохимию. Первым, кто высказал на основе обширных термохимических исследований идею о связи химического сродства с тепловыми эффектами реакций, был датский физик Ю. Томсен (1826—1909). На основе этой идеи Томсена М. Бертло в 1875 г. сформулировал так называемый «принцип максимальной работы», оказавшийся, однако, действительным лишь вблизи абсолютного нуля.

Р. Клаузиус (1822—1888), начавший с 1850 г. серию исследований о превращении тепла в работу, рассмотрел этот процесс с точки зрения принципа сохранения энергии и дал качественное описание процесса на базе кинетической теории теплоты. С 1851 г. началась публикация исследований У. Томсона (лорда Кельвина) (1824—1907), в результате обобщения которых (вместе с Р. Клаузиусом) были сформулированы первое и второе начала термодинамики, а при анализе процесса перехода тепла в работу была введена особая функция, получившая в 1865 г. название «энтропия».

Первым, кто применил законы термодинамики к трактовке химических процессов, был А. Ф. Горстман (1842—1929), который в 70-х годах предложил пользоваться уравнением Клаузиуса—Клапейрона для расчета теплот диссоциации хлористого аммония, а также гидратов и карбонатов. В 1873—1878 гг. американский физик Дж. У. Гиббс (1939—1903) опубликовал в малоизвестном издании «Труды Коннектикутской академии» свои, ставшие впоследствии основополагающими в химической термодинамике, исследования, посвященные, в частности, приложениям принципов термодинамики к изучению химических равновесий. Однако в 80-х годах эти работы Гиббса оставались неизвестными научному миру, и одним из первых, кто обратил внимание на их важность для науки, был Вант-Гофф.

Приступая к работе над «Очерками по химической динамике», Вант-Гофф, по существу, должен был почти все начинать сначала. Перед ним стояла сложная задача — на основе отдельных, разрозненных и немногочисленных фактов, установленных его предшественниками, дать принципиальную схему количественного описания химического процесса. Хотя такая задача соответствовала характеру творчества Вант-Гоффа и основному направлению его исследований, она потребовала от автора не только теоретической работы, творческой фантазии и воображения, но и обобщения довольно большого количества экспериментальных исследований.

---

[39] *Семенов Н. Н.* Предисловие.— В кн.: *Вант-Гофф Я. Г.* Очерки по химической динамике. Л.: ОНТИ, 1936, с. 7.

«Очерки по химической динамике» начинаются «Введением», в котором высказаны некоторые интересные мысли о путях развития науки. «Введение» начинается словами: «Ход развития какой-либо науки состоит из двух различных периодов: сначала все научные исследования имеют описательный характер, или характер систематики; затем они приобретают рациональный, или философский, характер». И далее: «История всякой науки заключается в эволюции от описательного периода к периоду рациональному». Затем Вант-Гофф указывал, что исследования «рационального» порядка выражаются в последнее время стремлением связать строение вещества с его свойствами.

Указывая далее на особые трудности установления таких связей при сопоставлении формул строения и химических (а также физических) свойств, Вант-Гофф ссылается на известные исследования Н. А. Меншуткина скоростей этерификации спиртов и кислот [40], дает им высокую оценку. Однако Вант-Гофф видел, что установление истинных постоянных, связывающих строение молекул и их свойства,— задача, которую предстоит еще решить. Далее Вант-Гофф ссылался и на ряд других исследователей, изучавших скорости и равновесия химических процессов.

В основной части работы Вант-Гофф формулирует понятие «молекулярное превращение» и, базируясь на молекулярно-кинетических представлениях, дает классификацию таких превращений по числу молекул, принимающих участие в реакции. Он вводит понятия моно-, ди- и тримолекулярных реакций и формулирует важное положение: «Ход химического превращения характеризуется исключительно числом молекул, при взаимодействии которых происходит превращение».

В первом разделе «Очерков по химической динамике», озаглавленном «Ход химического превращения», рассматриваются прежде всего «нормальные» химические превращения, т. е. не осложненные сопутствующими процессами. Пользуясь конкретными примерами реакций, Вант-Гофф выявляет закономерности моно-, би- и многомолекулярных реакций и дает выражения для их скоростей в виде хорошо известной формулы $dc/dt = kc^n$, где $c$ — концентрация реагентов, $n$ — число молекул различных видов, участвующих в реакции ($n = 1$ — мономолекулярные, $n = 2$ — бимолекулярные и т. д.), $k$ — константа скорости реакции (термин введен в этой книге).

Здесь же приведены и полученные им экспериментальные данные, подтверждающие полную справедливость соответствующих уравнений.

Вторая часть первого раздела, озаглавленная «Возмущающие действия», представляет особый интерес для химиков. Поставленные здесь проблемы в течение многих десятилетий после выхода «Очерков по химической динамике» привлекали неизменный интерес исследователей и стали исходными для быстрого развития химической кинетики.

---

[40] Начиная с 1877 г. Н. А. Меншуткин опубликовал в ЖРФХО серию статей под общим заглавием «Исследования влияния изомерии спиртов и кислот на образование сложных эфиров» (т. 9—14), а в дальнейшем ряд статей, посвященных изучению скорости этерификации.

Вант-Гофф рассматривает конкретные примеры реакций в жидкой и газовой средах, на протекание которых оказывают влияние среда (растворитель), давление, катализатор («контакт») и другие факторы. Соответствующие выводы иллюстрированы экспериментальными данными. Интерес представляют и методические приемы исследований, выполненных автором совместно с сотрудниками.

Третья глава посвящена изучению путей устранения возмущающих действий. Здесь рассмотрены влияние формы и размеров реакционных сосудов на ход реакций, пути подбора подходящей среды, действие стенок сосудов. В частности, приведены результаты опытов о влиянии покрытий внутренних стенок аппаратуры (например, маслом).

В особых параграфах «Приложения» к гл. III дан обзор путей и методов определения числа молекул, принимающих участие в химическом превращении. На основе анализа экспериментального материала изучения нескольких реакций сформулированы выводы. Нельзя не восхищаться обстоятельностью, с которой Вант-Гофф рассматривает различные случаи химических превращений и факторы, оказывающие на них влияние, объясняет на основании специально поставленных экспериментальных исследований изменения значений константы скорости реакций, случаи изомерии и другие явления.

В специальном разделе «Влияние температуры на химическое превращение» Вант-Гофф, на примере обратимой реакции $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ вывел известное уравнение, связывающее температуру с константами скоростей прямой $k'$ и обратной $k''$ реакций:

$$d \ln k'/dT - d \ln k''/dT = q/2T^2,$$

где $q$ — число калорий, выделившихся при переходе единицы второго вещества в первое при постоянном объеме. Применение этого уравнения иллюстрировано несколькими примерами.

Специальный параграф работы посвящен изучению температуры воспламенения. Здесь сформулированы условия превращений, происходящих при воспламенении.

В следующем разделе книги, «Химическое равновесие», Вант-Гофф дает весьма обстоятельный анализ различных случаев химического равновесия (гомогенного, гетерогенного и равновесия в конденсированных системах). Рассматривая равновесие как результат двух противоположных реакций, протекающих с определенными скоростями, Вант-Гофф отмечает тесную связь между скоростями превращений и равновесием. «Если,— пишет он,— изучение скоростей превращения может послужить вычислению конечного состояния химического равновесия, то это последнее в свою очередь дает указания относительно скоростей превращения».

Переходя к приложению законов термодинамики к явлениям химического равновесия, Вант-Гофф прежде всего пользуется уравнением

$$d \ln K/dT = q/2T^2,$$

где $K = k'/k''$.

Основываясь на этом уравнении, Вант-Гофф рассмотрел несколько примеров гомогенного равновесия и дал соответствующие расчеты. В частности, рассмотрен вопрос о жадности кислот, связанный с понятием «сила» кислот. В результате анализа этого вопроса было высказано важное правило, связывающее жадность кислот с теплотой нейтрализации.

Указывая, «что в колоссальном многообразии химических равновесий нужно различать только три специальных вида равновесия» — гомогенное, гетерогенное и равновесие конденсированных систем, Вант-Гофф рассматривает в отдельности каждый из этих специальных видов равновесия и высказывает ряд важнейших обобщений и правил. На нескольких конкретных примерах он иллюстрирует плодотворность применения предложенного им термодинамического уравнения для соответствующих расчетов и для предсказания хода химических превращений и условий наступления равновесия.

В одном из разделов этой части книги рассматривается принцип «подвижного равновесия» и условий смещения равновесия при изменении температуры. Здесь же приводится доказательство, что принцип максимальной работы Бертло выполняется лишь при абсолютном нуле.

Последняя часть «Очерков по химической динамике» посвящена учению о химическом сродстве. В ней приведен анализ понятия о сродстве с точки зрения законов термодинамики и выведены уравнения, в частности уравнение, выражающее работу как меру сродства.

Из этого краткого обзора содержания «Очерков по химической динамике» следует, что в весьма небольшой по объему книге представлен в концентрированной форме большой и весьма важный для понимания природы и механизма химических процессов материал. По существу, впервые в истории химии Вант-Гофф поставил и решил здесь ряд проблем, относящихся к протеканию молекулярных превращений, объясняющих скорость таких превращений, как в зависимости от числа молекул, принимающих участие в реакции, так и определяемых различными условиями протекания превращений. В связи с этим были рассмотрены и условия наступления химического равновесия, высказаны ценные соображения о природе сил химического сродства и т. д. Таким образом, «Очерки по химической динамике» оказались основополагающей работой для становления физической химии как учения о химических процессах.

К этому следует добавить, что «Очерки по химической динамике» отличаются строгостью, обстоятельностью и логичностью изложения и выводов. Даже в настоящее время, спустя более 90 лет после появления «Очерков...», они читаются с захватывающим интересом (см. работу 1 разд. I настоящего издания).

Следует, однако, отметить, что появление «Очерков по химической динамике» не вызвало вначале почти никакой реакции в химическом мире. Видимо, химики не просто не заметили появления этой книги, а некоторые ее положения оказались для них малопонятными. Вот что пишет в своих воспоминаниях о появлении книги Вант-Гоффа В. Оствальд (1853—1932), впоследствии один из соратников Вант-Гоффа. Когда он принялся (1885) за очерк о состоянии учения о химическом сродстве, в его руки «попала

книга, которая причинила еще бо́льшую головную боль, чем в свое время сочинение Аррениуса» [41]. Она называлась «Этюды по химической динамике» и принадлежала одному совершенно неизвестному исследователю по имени Я. Г. Вант-Гофф. Он привел здесь результаты своих исследований о законах протекания во времени химических явлений, как экспериментальные, так и теоретические, причем без ссылок на ранее исследованные явления, как и на исследователей. В заключение даются несколько коротких и трудно понимаемых параграфов, из которых следует, что автор пошел значительно далее в приложениях термодинамики к химическим проблемам, чем Горстман, который был первым в этом отношении, и также в дальнейшем как я» [42].

Более глубокий отзыв о работе был написан шведским ученым С. Аррениусом (1859—1927), впоследствии также соратником Вант-Гоффа [43]. В дальнейшем, как известно, не было недостатка в высоких оценках книги Вант-Гоффа, получившего уже в конце XIX в. множество научных отличий и почетных званий. Основные положения «Очерков по химической динамике» прочно вошли в учебники физической химии. В конце XIX столетия физическая химия была введена в качестве учебной дисциплины во всех университетах мира.

Казалось бы естественным, что после выхода в свет «Очерков по химической динамике» автор этой книги сделает перерыв в научном творчестве для отдыха и подготовки к новому этапу исследований. Но этого не случилось. Уже через год, 14 октября 1885 г., Вант-Гофф представляет для публикации новую важную теоретическую работу «Химическое равновесие в системах газов и разбавленных растворов», опубликованную в 1886 г.[44]

В том же 1886 г. эта работа вышла в трудах Шведской академии наук, куда она была представлена вместе с двумя другими статьями по тем же проблемам [45]. Вскоре она была переведена на немецкий язык, а в начале текущего столетия появилась и на русском языке [46].

С первого взгляда может показаться, что эта работа фактически не связана с идеями и воззрениями ее автора, высказанными в «Очерках по химической динамике». В действительности же, несмотря на то что эта ра-

---

[41] В 1884 г. Оствальд получил работу Аррениуса «Этюды по электропроводности электролитов», которая, как он пишет, вызвала у него головную боль и бессонную ночь.

[42] *Ostwald W.* Lebenslinien. Eine Selbstbiographie. Th. 1. B., 1926, S. 216, 235—236.

[43] Выдержка из этого отзыва приведена в статье *Блоха М. А.* в кн.: *Вант-Гофф Я. Г.* Очерки по химической динамике. Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1936, с. 22—24.

[44] *Van't Hoff J. H.* L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux on dissous a l'état dilué.— Arch. Neerl. sci. exact. et natur., 1886, t. 20, p. 239.

[45] *Van't Hoff J. H.* Lois de équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux on dissous.— Sven. vetenskaps Akad. Handl., 1886, Bd. 21, N 17; Une propriété générale de la matière dilué.— Ibid.; Conditions électiques de l'équilibre chimique.— Ibid.

[46] Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов/Пер. с фр. изд. под ред. А. Н. Щукарева. М., 1902. См.: Ostwald's Klassiker N 110. Leipzig, 1908; а также работы 2—4 разд. I настоящего издания.

бота относится к новой области — физикохимии разбавленных растворов, она является продолжением и детализацией получивших, правда, вполне самостоятельное значение представлений, высказанных в общей форме в «Очерках по химической динамике». В разделе «Сродство» этой работы Вант-Гофф, ссылаясь на исследования немецкого химика Э. Мичерлиха (1794—1863), рассматривает вопрос «сродства, удерживающего так называемую кристаллизационную воду в водном сульфате натрия», а также вообще проблему «притяжения воды раствором соли, или, если угодно, сродство такого раствора к воде».

Мичерлих пользовался для оценки «сродства» воды к соли в кристаллогидрате сульфата натрия определением понижения упругости пара и получил, как указывает Вант-Гофф, преимущественные значения «силы» сродства. Видимо, поэтому Вант-Гоффу казалось, что метод понижения упругости пара не особенно пригоден для суждения о сродстве в данном случае. Поэтому он искал новый, более надежный метод.

Сам Вант-Гофф впоследствии в своем докладе Немецкому химическому обществу (1894) рассказал историю возникновения идеи о применении для оценок сродства метода осмотического давления. «... Было ясно,— подчеркивал Вант-Гофф,— что необходимо эту водопритягивающую силу в не очень простых случаях измерить непосредственно, для этой цели наиболее подходящим казался водный раствор, самый простой, гораздо более простой, чем кристаллизационная вода. Думая об этой проблеме, выходя из лаборатории, я встретил своего коллегу де Вриеса, он как раз в это время занимался с осмотическим давлением и познакомил меня с определениями Пфеффера...»

Интересно отметить, что описание прибора Пфеффера и даже результаты некоторых определений, сделанных с помощью этого прибора, были приведены уже в «Очерках по химической динамике». Значит, описанная встреча с де Вриесом состоялась еще в 1884 г. и, может быть, даже ранее. Таким образом, возникновение самой идеи, легшей в основу работы «Химимическое равновесие в системах газов и разбавленных растворов», следует отнести к более раннему периоду по сравнению с тем, которое указывается большинством биографов Вант-Гоффа.

Об этом же ясно говорится и во Введении к работе «Химическое равновесие в системах газов и разбавленных растворов». Здесь идет речь о гомогенном и гетерогенном равновесиях и приводится основное уравнение, связывающее константу равновесия с температурой. В конце Введения высказывается исходная идея исследования — предвидение некоторой аналогии в законах, управляющих газообразными системами и растворами, и ставится задача доказать существование этой аналогии, исходя из положений термодинамики.

После краткого обзора первого и второго начал термодинамики Вант-Гофф переходит непосредственно к осмотическому давлению. Он пишет: «Приложение начал термодинамики к проблемам равновесия в разбавленных растворах в значительной степени облегчается, чтобы не сказать, делается единственно возможным при введении представления о процессах, обратимых с помощью полупроницаемой перегородки; последней

мы будем называть такую перегородку, которая, пропуская растворитель, не пропускает через себя растворенное тело».

Описав прибор Пфеффера и предложенный им способ изготовления полупроницаемых перегородок, Вант-Гофф высказал важное положение об обратимости изменения осмотического давления, наглядно иллюстрируя свой вывод схематическим рисунком с поршнем, создающим давление, противодействующее осмотическому давлению. Таким образом, использовав представления о полупроницаемых перегородках, оказалось возможным осуществить для растворов обратимые круговые процессы и тем самым установить аналогию между газами и растворами. Таким образом, стало вполне очевидным, что законы газового состояния применимы и к описанию осмотического давления в разбавленных растворах.

Вант-Гофф проводит теоретическое и экспериментальное доказательства применимости к разбавленным растворам законов Бойля и Гей-Люссака, а также общего закона, т. е. формулы Клапейрона. Из этого Вант-Гофф заключил, что и принцип Авогадро вполне применим к разбавленным растворам. Таким образом, изотонические растворы должны быть эквимолекулярными.

Воспользовавшись измерениями Пфеффера[47], Вант-Гофф вычислил значение газовой постоянной $R$ в уравнении Клапейрона и получил весьма веское подтверждение представления о подчиняемости разбавленных растворов законам газового состояния. Полученное им из измерений осмотического давления значение $R$ оказалось практически тем же самым, что и для идеальных газов. Однако в некоторых случаях (растворы минеральных кислот и солей) Вант-Гоффу оказалось необходимым ввести в уравнения для выражения равновесия особый коэффиццитент $i$. Полученные им уравнения для выражения равновесия в разбавленных растворах совпадали с соответствующими выражениями для газов, если $i = 1$. Для растворов солей $i > 1$.

Несмотря на то что физический смысл коэффициента $i$ в то время был совершенно неясен, Вант-Гофф дал подробный обзор методов определения $i$ четырьмя способами. Применение всех этих методов привело его к установлению связи между осмотическим давлением и понижением давления пара растворов по сравнению с давлением пара чистого растворителя, понижением точки замерзания и повышением точки кипения растворов. Ранее известные эмпирические правила, установленные Ф. М. Раулем (1830—1901), оказались в результате таких определений Вант-Гоффа лишь частным случаем установленных им общих законов для разбавленных растворов.

Таким образом, определение молекулярного веса растворенных веществ по измерению осмотического давления с помощью криоскопических и эбулиоскопических методов получило прочную теоретическую базу. Вант-Гоффу принадлежит заслуга введения в практику этих весьма удобных и точных методов. До него, как известно, молекулярный вес мог

---

[47] *Pfeffer W.* Osmotische Untersuchungen. Leipzig, 1877.

быть установлен только для веществ, которые можно получить в газо- или парообразном состоянии.

Последняя часть брошюры «Химическое равновесие в системах газов и разбавленных растворов» (Приложения) посвящена анализу различных случаев равновесия в водных растворах, особенно зависимости равновесия от температуры и термодинамической трактовке равновесий в разбавленных растворах.

Хорошо известно, что вскоре после появления упомянутой работы Вант-Гоффа, молодой шведский ученый Сванте Аррениус (1859—1927) выдвинул теорию электролитической диссоциации. Согласно этой теории, электролиты при растворении распадаются на ионы, причем степень диссоциации зависит от концентрации раствора. Появление теории электролитической диссоциации самым непосредственным образом связано с работой Вант-Гоффа «Химическое равновесие в системах газов и разбавленных растворов». Аррениус познакомился с этой работой в в марте 1887 г. «Я просмотрел ее в один вечер,— писал Аррениус,— закончив дневную работу в институте (Университета в Вюрцбурге.— *Н. Ф.*). Мне сразу стало ясно, что отклонение электролитов в водном растворе от закона Вант-Гоффа—Рауля о понижении точки замерзания является самым веским доказательством их распада на ионы. Теперь передо мной было два пути для вычисления степени диссоциации: с одной стороны, посредством понижения точки замерзания, с другой — из электропроводности. Оба они в подавляющем большинстве случаев дали один и тот же результат, и я мог говорить открыто о диссоциации электролитов. Можно представить себе мое огромное счастье» [48].

Как возникновение, так и дальнейшее развитие теории электролитической диссоциации самым тесным и неразрывным образом было связано с совершенствованием теории растворов Вант-Гоффа.

Вант-Гофф вначале осторожно отнесся к сообщению Аррениуса о теории электролитической диссоциации. Однако вскоре, убедившись в справедливости основной идеи Аррениуса, полностью воспринял ее и сделал многое для ее признания. Известно, что теория электролитической диссоциации и связанная с ней теория растворов Вант-Гоффа подверглись резкой критике со стороны ученых ряда стран Европы и Америки, придерживавшихся так называемой «гидратной» теории растворов. Против теории Аррениуса выступили прежде всего английские ученые во главе с Э. Ч. Пиккерингом (1846—1919), Г. Э. Армстронгом (1848—1937) и Дж. Ф. Фицжеральдом (1851—1901).

Мы не будем касаться здесь истории борьбы за признание теории электролитической диссоциации [49] и новой теории растворов Вант-Гоффа. Основными борцами за признание этой теории были трое союзников и друзей — Вант-Гофф, Аррениус и В. Оствальд. Через некоторое время к ним присоединилось несколько видных ученых, в том числе М. Планк

---

[48] *Соловьев Ю. И., Фигуровский Н. А.* Сванте Аррениус (1859—1959). М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 51.

[49] Подробнее об этом см. в кн.: *Соловьев Ю. И., Фигуровский Н. А.*, Указ. соч., с. 66 и далее.

(1858—1947), У. Рамзай (1852—1916), О. Лодж (1851—1940), а также немало молодых ученых, среди которых важную роль сыграли русские химики И. А. Каблуков (1857—1942) и В. А. Кистяковский (1865—1952).

В 1887 г. В. Оствальд вместе с С. А. Аррениусом и Я. Г. Вант-Гоффом основал международный «Журнал физической химии» (Zeitschrift für phys. Chemie) в Лейпциге, получивший широкое распространение и признание среди химиков. Значение этого журнала в пропаганде новых идей физической химии общеизвестно. Уже в томе 1 этого журнала появились важнейшие статьи Вант-Гоффа «Роль осмотического давления в установлении аналогии между растворами и газами» [50] и С. Аррениуса «О диссоциации растворенных в воде веществ» [51]. Лишь в начале XX в. наметились точки соприкосновения теории растворов Вант-Гоффа и гидратной теории растворов [52].

После опубликования работ по химической динамике и равновесию имя Вант-Гоффа получило широкую известность в ученом мире. Между тем сам он по-прежнему был поглощен преподавательскими обязанностями в Амстердамском университете. Помимо лекций, которые Вант-Гофф читал, ему приходилось руководить исследованиями в созданной химической лаборатории. Сюда потянулись многочисленные практиканты и даже уже вполне сложившиеся физикохимики, чтобы работать под руководством знаменитого ученого.

О признании идей и открытий Вант-Гоффа свидетельствует множество научных отличий и наград, которые он получал из разных стран Европы и Америки с конца 80-х годов. Он был избран почетным членом Лондонского химического общества (1888), Немецкого химического общества (1889), членом многих других обществ и академий. В 1893 г. Вант-Гофф вместе с Ле Белем получил от Лондонского королевского общества медаль Дэви, а в следующем году — французский орден почетного легиона. Вант-Гофф был избран членом Шведской и Болонской академий наук, Туринской академии наук, Бельгийской академии, Американской академии искусств и наук и т. д. Он получил также несколько почетных приглашений занять кафедры в крупных европейских университетах, но долгое время отказывался покинуть Амстердам.

Просматривая список статей, опубликованных Вант-Гоффом с 1888 по 1895 г., мы видим, что бóльшая их часть посвящена развитию ранее высказанных идей главным образом в области теории растворов, в частности об осмотическом давлении, электролитической диссоциации и другим вопросам. В этот же период Вант-Гофф опубликовал несколько полемических статей, докладов и обзорных статей по стереохимии и химической термодинамике. В 1894 г. он переиздал в расширенном виде свою классическую книгу «Расположение атомов в пространстве». Особое внимание обращает на себя работа «О твердых растворах и об определении молеку-

---

[50] Ztschr. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 482.
[51] Ztschr. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 631.
[52] См. об этом: *Соловьев Ю. И., Фигуровский Н. А.* Указ. соч., с. 66, 82.

лярного веса в твердом состоянии»[53]. В этой работе Вант-Гофф сделал попытку показать, что полученные им для жидких растворов закономерности могут быть в некоторых случаях применены и к твердым смесям, особенно изоморфных веществ. Этой статьей Вант-Гофф положил начало теории твердых растворов, которую он интенсивно разрабатывал в дальнейшем.

В 90-х годах преподавательские обязанности, видимо, несколько тяготили Вант-Гоффа, всегда стремившегося к проведению исследований. В 1895 г., открывая Конгресс естествоиспытателей и врачей в Амстердаме, посвященный истории науки в Голландии, Вант-Гофф высказал, в частности, следующую мысль: «Если распространение знаний является государственным делом, то я думаю, что и умножение этих знаний есть также дело государства, и наряду с людьми, долгом которых является преподавание и которые могут заниматься исследованиями, если у них остается время и охота, могут быть люди, первым долгом которых является исследование и которые должны преподавать, когда у них остается охота и время»[54].

Желая, видимо, обеспечить себе условия для проведения исследований без помех и осложнений, связанных с преподавательской деятельностью, Вант-Гофф принял в 1895 г. весьма почетное предложение Бернинской (Прусской) академии наук и Берлинского университета перейти на должность профессора университета, не обязанного читать курсы лекций. 30 января 1896 г. Вант-Гофф был избран действительным членом Прусской академии наук.

В марте 1896 г. Вант-Гофф переехал в Берлин, естественно, не без сожаления покинув Амстердамский университет, которому он отдал восемнадцать наиболее плодотворных лет своей научной деятельности.

Сразу же после переезда в Берлин Вант-Гофф со свойственной ему энергией приступил к исследованиям в новой области — к изучению условий образования природных залежей солей океанического происхождения, и прежде всего к выяснению образования известных Стассфуртских месторождений солей (расположенных около г. Магдебург, ныне ГДР). Это была смелая попытка объяснить на основе законов физической химии грандиозные геохимические процессы, происходившие в далекие времена, установить условия, при которых образовались отложения солей и тем самым осветить экспериментально и теоретически одну из важнейших областей геологии.

Зарождение этого замысла следует отнести еще к амстердамскому периоду деятельности Вант-Гоффа. Помимо рассмотренной нами выше работы «О твердых растворах...», Вант-Гофф вместе с несколькими учениками, начиная с 1886 г. и до отъезда в Берлин, провел ряд исследований о двойных солях, которые впоследствии (1897) были опубликованы под общим заглавием «Сообщения об образовании и разложении двойных

---

[53] *Van't Hoff J. H.* Üb r feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmungen an festen Körpern.— Ztschr. phys. Chem., 1890, Bd. 3, H. 3, S. 322.

[54] Цит. по кн.: *Блох М. А.* Указ. соч. с. 41.

солей»[55]. Новая область исследований была тесно связана с предыдущими работами Вант-Гоффа.

Обширные исследования по выяснению условий образования отложений солей Стассфуртского месторождения Вант-Гофф вел в сотрудничестве со своим учеником и другом Вильгельмом Мейергоффером (1864—1906), родившимся в России (г. Пинск), талантливым и вполне самостоятельным ученым, ранее занимавшимся солевыми рановесиями, отличавшимся оригинальностью и в теоретических воззрениях. Еще в 1895 г. Мейергоффер обратил внимание на важность изучения условий образования соляных месторождений в Стассфуртском соляном районе: «Поскольку соляные залежи в Штассфурте, Величке и других местах имеют морское происхождение, образование их не может быть объяснено удовлетворительным образом, пока не будут подвергнуты систематическому исследованию растворимость и условия равновесия между солями, находящимися в морской воде»[56].

В 1896 г. Мейергоффер вместе с Вант-Гоффом основал небольшую частную лабораторию в Берлине, где и была выполнена основная часть намеченных исследований. Работы продолжались около 10 лет и полученные результаты публиковались в «Докладах» (Sitzungsberichte) Прусской (Берлинской) академии наук. Всего появилось 52 сообщения (1897—1906). В этих исследованиях принимали участие также ученики Мейергоффера и Вант-Гоффа. Впоследствии материал, полученный коллективом сотрудников под руководством Вант-Гоффа, был опубликован в виде отдельного издания в двух выпусках под заглавием «К образованию океанических отложений солей»[57].

Стассфуртские отложения солей по химическому составу довольно сложны. Главными составными частями Стассфуртских месторождений являются хлориды, сульфаты и бораты натрия, калия, магния, кальция. Они образуют многочисленные двойные соли и минералы. Перед Вант-Гоффом и Мейергоффером стояла задача установить, в каком порядке происходило отложение солей, каким путем образовались сочетания минералов и в каких пределах температуры и концентрации растворов солей происходило их выделение в твердом виде. Таким образом, задачи, стоявшие перед исследователями, были очень сложными. Решение этих задач требовало многочисленных определений растворимости солей при различных температурах вначале для системы из двух солей, а в дальнейшем — для сложных многокомпонентных систем.

В результате определений температур превращений в таких сложных смесях было получено несколько синтетических минералов, как содержащихся в Стассфуртских отложениях, так и не содержащихся в них. Один из таких синтетически полученных минералов был назван вантгоффитом ($MgNa_6 \cdot (SO_4)_4$) и впоследствии был найден в природе.

---

[55] *Van't Hoff J. H.* Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Leipzig, 1897.

[56] Цит. по кн.: *Бруни Дж.* Указ. соч., с. 163.

[57] *Van't Hoff J. H.* u. a. Zur Bildung der okeanischen Salzablagerungen. Braunschweig, 1905. H. 1; Braunschweig, 1909. H. 2.

Приведем самые общие сведения о результатах этой работы. Вант-Гофф вместе с Мейергоффером установил, что главным фактором образования отложений солей является температура. В ряде случаев большую роль играет и время. Некоторые превращения, которые осуществлялись исследователями, требовали несколько месяцев. При этом влияние давления на кристаллизацию солей из многокомпонентных растворов оказалось незначительным.

Естественно, что исследование, требовавшее огромного числа определений различных констант, точек превращений и т. д., шло довольно медленно. Лишь в 1901 г. были закончены опыты по кристаллизации смесей морских солей при температуре 25°. Оказалось, однако, что некоторые минералы не могли образоваться при этой температуре. Так, смеси кизерита ($MgSO_4 \cdot H_2O$) и сильвина (KCl) с примесью хлорида натрия, образующиеся из карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и кизерита, могли выделиться лишь при значительно более высоких температурах. Несмотря на возникшие сомнения в возможности отложений солей при температурах выше 70°, путем сопоставлений состава минералов в отложениях было установлено, что их образование происходило в двух интервалах температур — при 25 и 83°.

Исследования условий образования океанических отложений солей и полученные результаты приобрели большое значение в геологии и минералогии, а также и в химии. Они стали исходными для более широких исследований, ведущихся в этом направлении до настоящего времени.

Десятилетняя совместная работа Вант-Гоффа и Мейергоффера была исключительно плодотворной. Но она внезапно прервалась. В 1905 г. серьезно заболел Мейергоффер, а 21 апреля 1906 г. он скончался. Вант-Гофф тяжело пережил смерть своего друга и сотрудника. Он и сам в это время почувствовал недомогание: появились признаки тяжелого легочного заболевания, видимо турберкулеза.

Однако Вант-Гофф не хотел сдаваться. Он искал новую область для проведения широких систематических исследований и уже в конце 1905 г. наметил такую область — «изучение синтетического действия энзимов». На основе своих прежних исследований по стереохимии и осмотическому давлению ученый решил теперь заняться решением биохимических вопросов. Вант-Гоффу казалось весьма важным проследить вначале действие энзимов в растениях, начиная с фотосинтеза и до образования глюкозидов.

Однако прогрессировавшая болезнь воспрепятствовала его намерениям. Только-только начавшиеся исследования пришлось прервать. Последние годы его жизни были омрачены потерей нескольких близких ему людей — родственников и коллег.

15 декабря 1910 г. Вант-Гофф окончательно слег. Его попытки через несколько недель снова взяться за работу оказались тщетными. 1 марта 1911 г. он умер.

*

Вант-Гофф по характеру резко отличался от «авторитарных» ученых XIX в.: Й. Я. Берцелиуса, Ю. Либиха, Ж. Б. Дюма, А. Кекуле, Г. Кольбе и других, считавших себя непререкаемыми авторитетами. Он был скромным и даже простодушным, мягким в обращении с коллегами и учениками. У него не было и следов властолюбия или самовлюбленности. Это вызывало уважение и любовь к нему со стороны всех его коллег и учеников. У Вант-Гоффа было множество друзей среди ученых различных стран и немало почитателей.

Как ученый Вант-Гофф принадлежал к редкому типу исследователей-синтетиков. Он обладал способностью выдвигать рациональные и многообещающие гипотезы, относящиеся к главным проблемам современной ему химии. Затем, тщательно изучив относящийся к данной гипотезе экспериментальный материал и значительно пополнив его постановкой собственных опытов, он переходил к широким обобщениям, формулируя теории и выводя законы. Вант-Гофф обладал смелой научной фантазией, не переходившей, однако, границы реальности. На примере научной деятельности Вант-Гоффа можно проследить важнейшие черты развития науки — переход от фактов к «рациональному, или философскому», обобщению, диалектику движения мысли ученого от незнания к знанию.

Из множества идей, возникающих перед исследователем при выборе темы, Вант-Гофф умел выделить наиболее важную и актуальную идею, которая уже, что называется, «носится в воздухе». Об этом, в частности, свидетельствует история возникновения стереохимии, теории растворов и других важнейших направлений исследований Вант-Гоффа. Одновременно с ним и независимо от него подобные же исследования проводились и другими учеными.

Но мало, конечно, уметь избрать из множества идей одну, именно ту, которая наиболее актуальна. Надо еще с помощью научного исследования уметь «оживить» эту идею, прийти к тому обобщению, которое лежит в ее основе. Эти две стороны научного творчества неотделимы друг от друга. В свое время Д. И. Менделеев отмечал: «Много идей, мало дела — плохо. Но много дела без идей — равно нулю. Смерть от недостатка того и другого!». У Вант-Гоффа идеи и «дело» тесно и гармонично сочетались друг с другом.

В течение своей почти сорокалетней научной деятельности Вант-Гофф опубликовал свыше 200 книг и статей, посвященных важнейшим и злободневным проблемам химии конца XIX столетия, главным образом применению термодинамики в химии, теории растворов, стереохимии, химическим равновесиям, солевым равновесиям и др. Ему принадлежит несколько статей и выступлений по общим вопросам развития науки полемического и исторического содержания. Основные его работы стали классическими и легли в основу развития соответствующих разделов физической химии.

Выдающиеся открытия Вант-Гоффа получили широкое признание в научных кругах. Многочисленные академии наук мира, многие научные общества и университеты избрали его своим членом. Крупнейшие в Европе академии наук присудили ему почетные медали и звания. В 1901 г.

Вант-Гофф первым из химиков получил Нобелевскую премию «в признание огромной важности открытия законов химической динамики и осмотического давления в растворах».

Вант-Гофф в своих исследованиях стоял на позициях материализма и, несмотря на свое деликатное отношение к людям, он решительно выступал против идеалистических концепций своих современников и коллег. Так, будучи в дружеских отношениях с Вильгельмом Оствальдом, Вант-Гофф решительно осудил его метафизическую «энергетику», ведущую к отрицанию материальности мира, и оказал несомненное влияние на Оствальда. Узнав о переходе Оствальда на материалистические позиции, Вант-Гофф с торжеством отмечал в дневнике 28 ноября 1908 г.: «Оствальд посетил меня. Он обращен и признает молекулу» [58].

Труды Вант-Гоффа пользуются широкой популярностью в нашей стране. Многие из них появились в русском переводе еще в самом начале текущего столетия. Несколько сочинений Вант-Гоффа появилось в русском переводе в 30-х годах. Бо́льшая часть из них воспроизводится в настоящем издании.

Научные идеи Вант-Гоффа прочно вошли в арсенал химического образования и изучаются в наших университетах. Еще в 1895 г. Вант-Гофф был избран почетным членом Петербургской академии наук и Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии в Петербурге. В 1898 г. он стал почетным членом Московского общества естествоиспытателей.

Со дня смерти Вант-Гоффа минуло более 70 лет. Химия за эти годы ушла далеко вперед, широко раздвинув завесы, скрывавшие тайны химических процессов. Но, несмотря на это, выдающиеся открытия и исследования Вант-Гоффа и в наши дни представляются как фундаментальный вклад в науку, как основа и исходный пункт всего современного плодотворного развития физической химии.

---

[58] *Блох М. А.* Указ. соч., с. 56.

# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТРУДОВ Я. Г. ВАНТ-ГОФФА

1. Ueber eine neue Synthese der Propionsäure.— Ber., 1873, Jg. 6, S. 1107.
   О новом синтезе пропионовой кислоты.
2. Beitrage zur Kenntniss der Cyanessigsäure.— Ber., 1874, Jg. 7, S. 1382.
   К познанию циануксусной кислоты.
3. Beitrage zur Kenntniss der Cyanessigsäure und Malonsäure.— Ber., 1874, Jg. 7, S. 1571.
   К познанию циануксусной и малоновой кислот.
4. Sur les formules de structure dans l'Espace.— Arch. Néerl. Sci., 1874, t. 9, p. 445.
   О структурных формулах в пространстве.
5. Faits pour servir a l'histoire de l'acide cyanacetique.— Bull. Soc. Paris. ⟨France⟩ Ser. 2, 1874, t. 22, p. 486.
   Некоторые факты, проливающие свет на историю открытия циануксусной кислоты.
6. Voorstel tot uitbreiding der tegenwoording in de scheikunde gebruikte structuurformules in de ruimte, benevens een daarmee samenhangende opmerking omtrent het verband tusschen optisch actief vermogen en chemische constitutie van organische verbindingen. Utrecht: J. Greven, 1874.
   Предложение применять в пространстве современные структурные химические формулы вместе с примечанием об отношении между оптической вращательной способностью и химической конституцией органических соединений.
7. Bijdrage tot de kennis van cyanazijnzuur en malonzuur. Dissertatie. Utrecht, 1874.
   Сведения для познания циануксусной и малоновой кислот.
8. La chimie dans l'Espace. Rotterdam: P. M. Bazendijk, 1875.
   Химия в пространстве.
9. Bemerkung zur Arbiet der Herrn Petrieff über die Dibrommalonsäure.— Ber., 1875, Jg. 8, S. 355.
   Замечание к работе господина Петриева о диброммалоновой кислоте.
10. Matériaux pour la connaissance des acides cyanacétique et malonique.— Arch. Néerl. Sci., 1875, t. 10, p. 274.
    Материалы к изучению природы циануксусной и малоновой кислот.
11. Sur les formules de structure dans l'Espace.— Bull. Soc. chim. Paris ⟨France⟩. Sér. 2, 1875, t. 23, p. 295.
    О структурных формулах в пространстве.
12. Isomerie en atoomlingging (Antwoord op den openbaren brief van Dr. C. H. D. Buys Ballot).— Maandbl. natuurwet., 1875, Bd. 6, blz. 37.
    Изомерия и расположение атомов (ответ на открытое письмо доктору К. Бюис Баллоту).
13. Styrokamfer, een nieuw lichaam uit styrax.— Maadbl. natuurwet., 1876, Bd. 6, blz. 71.
    Стирокамфора, новое вещество, полученное из стиракса.
14. Mit *Bremer G. J. W.* Over de verhouding van barnsteenzuur tot gepolariseerd licht.— Maandbl. natuurwet., 1876, Bd. 6, blz. 75.
    О поведении янтарной кислоты в деполяризованном свете.
15. De spanningstoestand in gehard glas.— Maandbl. natuurwet., 1876, Bd. 6, blz. 146.
    Состояние напряжения в закаленном стекле.

16. Over het mekoniumzuur.— Maandbl. natuurwet., 1876, Bd. 6, blz. 148.
О природе меконовой кислоты.
17. Over ringvormige Koolstofbinding.— Maandbl. natuurwet., 1876, Bd. 6, blz. 150.
О природе циклической связи углеродных атомов.
18. Die Identität von Styrol und Cinnamol, ein neuer Körper aus Styrax.— Ber., 1876, Jg. 9, S. 5.
Идентичность стирола и циннамола, нового вещества из стиракса.
19. Mit *Bremer G. J. W.* Ueber die aus activer Weinsäure, erhaltene Bernsteinsäure.— Ber., 1876, Jg. 9, S. 215; Bull. Soc. chim. Paris ‹France›. Ser. 2, 1876, t. 26, p. 362.
О янтарной кислоте, полученной из активной винной кислоты.
20. Beiträge zur Kenntniss des Styrax.— Ber., 1876, Jg. 9, S. 1339.
К познанию стиракса.
21. Die Ladenburg'sche Benzolformel.— Ber, 1876, Jg. 9, S. 1881.
О формуле бензола, предложенной Ладенбургом.
22. Sur l'huile volatile du Styrax.— Bull. Soc. chim. Paris ‹France›. Sér. 2, 1876, t. 25, p. 175.
О летучем масле стиракса.
23. Ein rechtsdraaiend lichaam in styrax (Antwoord aan Berthelot).— Maandbl. natuurwet., 1876, Bd. 7, blz. 4.
Некоторое правовращающее начало в стираксе (ответ Бертло).
24. Inwerking van halogenen op organische zouten.— Maandbl. natuurwet., 1876, Bd. 7, blz. 7.
Превращения галогенов в органических солях.
25. Iets over de benzoine-reeks.— Maandbl. natuurwet., 1876, Bd. 7, blz. 94.
Немного о производных бензоина.
26. Gewijzigde toestel voor het opvangen der stikstof bij analyses volgens Dumas.— Maandbl. natuurwet., 1876, Bd. 7, blz. 59. Усовершенствованная установка Дюма для собирания азота во время анализов.
27. Die Lagerung der Atome im Raume: Nach des Verfasser Broschüre «La chimie dans l'Espace», deutsch bearbeitet von F. Herrmann mit einem Vorwort von Johannes Wislicenus. Braunschweig, Vieweg und Sohn, 1877.
Расположение атомов в пространстве (Немецкий перевод брошюры «Химия в пространстве», переработанный Ф. Германом, с предисловием Иоганна Вислиценуса).
28. Over de bindingsrichtingen van het stikstofatoom.— Maandbl. natuurwet., 1877, Bd. 7, blz. 109.
О расположении связей в атоме азота.
29. Over de inwerking van zink op een mengsel van jood — en chloorazijnzuren en oxalzuren ether.— Manndbl. natuurwet., 1877, Bd. 7, blz. 111.
О действии цинка на смесь иодноватой и хлорноватой кислот с эфиром щавелевой кислоты.
30. Die Grenzebene, ein Beitrag zur Kenntniss der Esterbildung.— Ber., 1877, Jg. 10, S. 669.
Равновесие. Сообщение об образовании эфира.
31. Chlorbromkohlenstoff aus Trichloressigsäure.— Ber., 1877, Jg. 10, S. 678.
Хлорбромзамещенный углеводород из трихлоруксусной кислоты.
32. Über den Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und Constitution.— Ber., 1877, Jg. 10, S. 1620.
О связи между оптической активностью и строением.
33. De verbeeldingstracht in de wetenschap. Redevoering, bij de aanvaarding van het hoolgleeraarsambt aan de Universiteitte Amsterdam, uitgesproken den 11-den October 1878. Rotterdam: P. M. Bazendijk, 1878.
Фантазия в науке. Публичная речь, прочитанная во время вступления в должность профессора в университете Амстердама 11 октября 1878 г.
34. Avec *Romeny J.* Dampdichtheidsbepaling volgens. Victor Meyer bij verminderden druk.— Maandbl. natuurwet., 1878, Bd. 8, blz. 135.
Определение плотности паров по методу Виктора Мейера при пониженном давлении.

35. Ansichten über die organische Chemie. Braunschweig, Vieweg und Sohn, Bd. 1, 1878; Bd. 2, 1881.
Воззрения на органическую химию.
36. Zusammen mit *Groth P.*, *Calderon L.*, *Howe A.*, *Fock A.* Ueber die Kristallform einiger Platojodonitrite.— Ztschr. Kristallogr., 1880, Bd. 4, S. 492.
О кристаллической форме некоторых нитритов и иодидов платины.
37. Études de dynamique chimique. Amsterdam: F. Muller und Co, 1884.
Очерки химической динамики. Рус. пер.: *Вант-Гофф Я. Г.* Очерки по химической динамике/Пер. под ред. и со вступ. ст. Н. Н. Семенова; биогр. очерк М. А. Блоха. Л.: ОНТИ Химтеорет, 1936.
38. Über das Eintreten der kritischen Erscheinungen bei chemischer Zersetzung.— Ber., 1885, Jg. 18, S. 2088.
О наступлении критических явлений при химическом разложении.
39. Sur la transformation du soufre. Reclamation de priorité de M. M. Reicher et Ruys, a l'occasion des communications récentes de M. Gernez.— C. r. Acad. sci. Paris, 1885, t. 100, p. 1539.
О превращении серы. Спор о приоритете господ Райхера и Рюйи по поводу недавнего сообщения господина Герне.
40. Dissociation de l'hydrate $HBr \cdot 2H_2O$.— Rec. trav. chim., 1885, t. 4, p. 414.
Диссоциация гидрата $HBr \cdot 2H_2O$.
41. L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous a l'état dilué.— Arch. Néerl. Sci., 1886, t. 20, p. 239.
Химическое равновесие в газовых системах и разбавленных растворах.
42. Zusammen mit *van Deventer Ch. M.* Ueber die Umwandlungstemperatur bei chemischer Zersetzung.— Ber., 1886, Jg. 19, S. 2142.
О температуре перехода при химическом разложении.
43. Lois de l'èquilibre chimique dans l'etat dilue, gazeux ou dissous.— Kgl. sven. vetenskapsakad. handl., 1886, t. 21, N 17.
Законы химического равновесия в системах газов и разбавленных растворов. Рус. пер.: *Вант-Гофф Я. Г.* Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов/Под ред. А. Н. Щукарева. М., 1902.
44. Une propriété générale de la matière diluée.—Kgl. sven. vetenskapsakad. handl., 1886, t. 21, N 17.
Обшие свойства веществ в разбавленном состоянии.
45. Conditions électriques de l'équilibre chimique.— Kgl. sven. vetenskapsakad. handl., 1886, t. 21, N 17.
Электрические условия химического равновесия.
46. Over de vorming van astrakaniet nit een mengsel van natrium en magnesiumsulfaat.— Versl. Kgl. akad. wet. Ser. 3, 1886, Bd. 3, S. 125.
Об образовании астраханита в смеси сульфатов натрия и магния.
47. Dix annees dans l'histoire d'une théorie: Deuxiême édition de «La chimie dans l'Espace». Rotterdam: P. M. Bazendijk, 1887.
Десять лет истории одной теории (к десятилетию издания книги «Химия в пространстве»).
48. Het smeltpunt van Glauberzoutmengsels.— Maandbl. natuurwet., 1887, Bd. 13, S. 93.
Определение точки плавления глауберовой соли.
49. Le tensimètre-différentiel de M. G. J. W. Bremer.— Rec. trav. chim., 1887, t. 6, p. 121.
О дифференциальном тензиметре господина Г. И. Бремера.
50. Zusammen mit *van Deventer Ch. M.* Die Umwandlungstemperatur bei chemischer Zersetzung.— Ztschr. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 115.
Точка перехода при химическом разложении.
51. Zusammen mit *Spring W.* Ueber einen Fall durch Druck bewirkter chemischer Zersetzung.— Ztschr. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 227; sehe auch: Bull. Acad. Roy. Belg., Sér. 3, 1887, t. 13, p. 409.
О случае химического разложения, обусловленного давлением.
52. Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen.— Ztschr. phys. Chem., 1887, Bd. 1, S. 481.

Роль осмотического давления в аналогии между растворами и газами.

53. Le point de transition et le point de fusion.— Rec. trav. chim., 1887, t. 6, p. 6, 91, 137.
Точка перехода и точка плавления.

54. The function of osmotic pressure in the analogy between solutions and gases.— Philos. Mag. Sér. 5, 1888, vol. 26, p. 81; comp. Chem. News, 1888, vol. 57, p. 218.
Роль осмотического давления в аналогии между растворами и газами.

55. Zusammen mit *Reicher L. Th.* Ueber die Dissoziationstheorie der Elektrolyte.— Ztschr. phys. Chem., 1888, Bd. 2, H. 1, S. 77.
О теории диссоциации электролитов.

56. De osmotische Druk.— Maandbl. natuurwet., 1888, Bd. 15, blz. 1.
Об осмотическом давлении.

57. Über die Beziehung zwischen der Affinität in absolutem Mass und Ostwalds Affinitätsgrössen.— Ztschr. phys. Chem., 1889, Bd. 3, S. 608.
О зависимости между сродством в абсолютном измерении и величинами сродства по Оствальду.

58. Zusammen mit *Reicher L. Th.* Beziehung zwischen osmotischem Druck, Gifrierpunktserniedrigung und elektrischer Leitfähigkeit.— Ztschr. phys. Chem., 1889, Bd. 5, S. 198.
Зависимость между осмотическим давлением, понижением точки замерзания и электропроводностью.

59. Zusammen mit *Reicher L. Th.* Die Umwandlungstemperatur bei der doppelten Zersetzung.— Ztschr. phys. Chem., 1889, Bd. 3, S. 482.
Точка перехода при двойном разложении.

60. Über das Wesen des osmotischen Drucks: Antwort an Herrn Lothar Meyer.— Ztschr. phys. Chem., 1890, Bd. 5, S. 174.
О сущности осмотического давления (ответ господину Лотару Мейеру).

61. Über feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern.— Ztschr. phys. Chem., 1890, Bd. 5, S. 322.
О твердых растворах и определении молекулярного веса твердых тел.

62. On the theory of solution.— Rep. Brit. Assoc. Leeds, 1890, p. 335; comp.: Ztschr. phys. Chem., 1890, Bd. 7, S. 412.
О теории растворов.

63. Behaviour of copper potassium chloride and its aqueous solutions at different temperatures (ref.).— Rep. Brit. Assoc. Leeds, 1890, p. 776; comp.: Chem. News, 1890, vol. 62, p. 203.
Свойства хлорида меди и калия и его водных растворов при различных температурах.

64. Chemistry in space. Oxford: Clarendon press, 1891.
Химия в пространстве.

65. De physiologische beteekenis der jongste stroomingen op natuur en scheikundig gebied.— In: Rede. Handel. derde Nederl. natuur — en geneeskundig congr. Utrecht, 1891, blz. 26.
Физиологические основы новейших течений в природе и химические знания. Речь, прочитанная на третьем Нидерландском конгрессе естествоиспытателей и врачей в Утрехте.

66. Sur les exceptions connues à la loi de Raoult.— Bull. Soc. chim. Paris <France>. Sér. 3, 1891, t. 5, p. 932.
Об известных исключениях из закона Рауля.

67. Stereochemie, nach J. H. Van't Hoffs «Dix annees», unter Mitwirkung des Verf. bearb. von W. Meyerhoffer. Leipzig; Wien: F. Deuticke, 1892.
Стереохимия: брошюра Вант-Гоффа «Десять лет одной теории», переработанная В. Мейергоффером.

68. Stéréochimie, nouvelle édition de «Dix années etc.», rédigée par W. Meyerhoffer. Paris: G. Carre et C. Naud, 1892.
Стереохимия: новое издание брошюры «Десять лет одной теории», переработанное В. Мейергоффером.

69. Zur Theorie der Lösungen: Antwort an Lothar Meyer.— Ztschr. phys. Chem., 1892, Bd. 9, S. 477.

К теории растворов (ответ Лотару Мейеру).
70. La pression osmotique et son rôle dans l'analogie entre les solutions et les gaz dilués.— In: Agende du chimiste. P., 1893.
Осмотическое давление и его роль в аналогии между разбавленными растворами и газами.
71. Die Lagerung der Atome im Raume/Zweite umgearbeitete und vermehrte Aufl; Mit einem Vorwort von John. Wislicenus. Braunschweig: Vieweg und Sohn, 1894.
Расположение атомов в пространстве. Второе переработанное и улучшенное издание. С предисловием Иоганна Вислиценуса. В англ. изд. 1898 г. было опубликовано приложение: «Стереохимия неорганических соединений», написанное Альфредом Вернером.
72. Wie die Theorie der Lösungen entstand. Vortr. geh. in Dt. chem. Ges. zu Berlin am 8.1.1894.— Ber., 1894, Jg. 27, S. 1.
Как возникла теория растворов. Доклад, прочитанный в Немецком химическом обществе в Берлине 8 января 1894 г.
73. La force osmotique. Conference faite á la Société chim. de Paris 16 Decembre 1893.— Rev. gén. sci., 1893, 30 nov.; Rev. sci., Ser. 4, 1894, t. 1, p. 577.
Осмотическая сила. Конференция Химического общества в Париже 16 декабря 1893. г.
74. Historische Notiz.— Ztschr. phys. Chem., 1894, Bd. 14, S. 548.
Историческая заметка.
75. Over oxydatie van phosphorus en zwavel in verdunde Znurstof, in zijn laboratorium nagegaan door den Heer Ewan.— Versl. Kgl. akad. ·wet., Amsterdam, 1894, Bd. 3, S. 10.
Об окислении фосфора и серы разбавленным кислородом, проведенном в моей лаборатории, по данным господина Эвана.
76. Les bases positives de la Stéréochimie.— Rev. gén. sci., 1894, t. 5, p. 265.
Положительные основания стереохимии.
77. Openingsrede van het «vijfde» Nederlandsch Natur — en Geneeskundig Congres, gehouden te Amsterdam.— Verhandelingen, 1895.
Речь на открытии пятого конгресса Нидерландских естествоиспытателей и врачей, состоявшемся в Амстердаме.
78. De nieuwe elementen Argon en Helium.— Gids, 1895, Bd. 11, S. 461.
Новые элементы аргон и гелий.
79. Ein Blick in das neue chemisch-physikalische Vorschungsgebiet.— Dt. Rev., 1895, Bd. 20, S. 113.
Обзор новой химико-физической области исследований.
80. Über die Menge und die Natur des sogenannten Ozons, das sich bei langsamer Oxydation des Phosphors bildet.— Ztschr. phys. Chem., 1895, Bd. 16, S. 411.
О количестве и природе так называемого озона, который образуется при медленном окислении фосфора.
81. Zusammen mit *Cohen E.* und *Bredig G.* Zur Theorie des Umwandlungselements ohne metastabile Phase.— Ztschr. phys. Chem., 1895, Bd. 16, S. 453.
К теории элемента превращения без метастабильной фазы.
82. Zusammen mit *Goldschmidt H.* und *Jorissen W. P.* Ueber die Spaltung der Traubensäure und das Racemat von Scacchi.— Ztschr. phys. Chem., 1895, Bd. 17, S. 49.
О разложении виноградной кислоты и рацемате Скаццки.
83. Zusammen mit *Goldschmidt H.* Das Racemat von Wyrouboff.— Ztschr. phys. Chem., 1895, Bd. 17, S. 505.
Рацемат Вырубова.
84. Über das Verdünnungsgesetz bei Salzen.— Ztschr. phys. Chem., 1895, Bd. 18, S. 300.
О законе разбавления для солей.
85. Antrittsrede in der Akademie der Wissenschaften.— S.-Ber. Akad. Wiss., B., 1896, Bd. II, S. 745.
Вступительная речь в Прусской академии наук.
86. Nachruf an August Kekulè.— Nation, 1896, Bd. 13, S. 646.
Памяти Августа Кекуле.

87. Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppesalzen. Dt. bearb. von Dr. Th. Paul. Leipzig: W. Engelman, 1897.
Лекции об образовании и разложении двойных солей. Переработанное немецкое издание под ред. доктора Т. Пауля. Рус. пер.: *Вант-Гофф Я. Г.* Лекции об образовании и разложении двойных солей/Пер.: под ред. и с предисл. Н. С. Курнакова. М.; Л., 1937.
88. Zusammen mit *Dawson H. M.* Die Schmelzpunktserniedrigung des Magnesiumchlorids durch Zusatz von Fremdkörpern.— Ztschr. phys. Chem., 1897, Bd. 22, S. 598.
Понижение точки плавления хлорида магния добавлением посторонних веществ.
89. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagers. I. Einleitung. Die Existenzbedingungen und Lösungsverhältnisse von Chlormagnesium und dessen Hydraten oberhalb null Grad.— S. Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1897, Bd. 1, S. 69; sehe auch: Maandbl. natuurwet., 1897, Bd. 21, blz. 59.
Исследования об условиях образования океанических отложений солей, особенно месторождений солей в Стассфурте. I. Введение. Условия существования и отношения растворимости хлорида магния и его гидрата при температуре выше нуля градусов.
90. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Untersuchungen... II. Die Existenbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Chlormagnesium und dessen Hydraten unterhalb. null Grad.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1897, Bd. 1, S. 137.
Исследования... II. Условия существования и отношения растворимости хлорида магния и его гидрата при температуре ниже нуля градусов.
91. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Untersuchungen... III. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Carnallit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1897, Bd. 1, S. 487.
Исследования... III. Условия существования и отношения растворимости карналлита.
92. Zusammen mit *Kenrick F. B.* Untersuchungen... IV. Die Existenzbedingungen und Löslichkeitsverhältnisse von Tachyhydrit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1897, Bd. 1, S. 508; sehe auch: Maandbl. natuurwet., 1897, Bd. 21, blz. 136.
Исследования... IV. Условия существования и отношения растворимости тахигидрита.
93. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Untersuchungen... V. Das Auskristallisieren der Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei 25°.— S.-Ber. Akad. Wisss. Berlin, 1897, S. 1019; sehe auch: Maandbl. natuurwet., 1898, Bd. 22, blz. 1.
Исследования... V. Перекристаллизация растворов хлорида магния, сульфата калия, сульфата магния, хлорида калия и их двойных солей при 25°.
94. Zusammen mit *Donnan F. G.* Untersuchungen... VI. Die Maximaltension der gesättigten Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei 25°.—S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1897, S. 1146; sehe auch: Maandbl. natuurwet., 1898, Bd. 22, blz. 41.
Исследования... VI. Максимальное поверхностное натяжение насыщенных растворов хлорида магния, сульфата калия, сульфата магния, хлорида калия и их двойных солей при 25° С. Рус. пер. всех этих и последующих аналогичных сообщений: *Вант-Гофф Я. Г., Мейергоффер В. и др.* Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности стассфуртских соляных залежей. Л.: ОНТИ Химтеорет, 1936.
95. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Erstes Heft. Die chemische Dynamik. Braunschweig: Vieweg. und Sohn, 1898.
Лекции теоретической и физической химии. Первая часть. Химическая динамика. Рус. пер.: *Вант-Гофф Я. Г.* Лекции по теоретической и физической химии/ /Пер. И. И. Жукова; Под ред. В. А. Кистяковского. СПб., 1903.
96. Aus der Stereochemie. Vortrag im naturwiss. Ferienkurs zu Berlin am 5 und 6 October 1896.— Ztschr. Phys. und Chem. Unterricht, 1898, Bd. 11, S. 23.
Из стереохимии. Доклад перед слушателями летних естественнонаучных курсов в Берлине 5 и 6 октября 1896 г.
97. Über die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie. Vortrag, gehalten au

der 70 Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte zu Düsseldorf. Hamburg; Leipzig: L. Voss. Sehe auch: Ztschr. anorg. Chem., 1898, Bd. 78, S. 1.
О возрастающем значении неорганической химии. Доклад, сделанный на 70-м съезде Общества немецких естествоиспытателей и врачей в Дюссельдорфе. Рус. пер.: О возрастающем значении неорганической химии.— ЖРФХО, 1899, т. 31, вып. 2, отд. II, с. 25—34.

98. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Über Anwendung der Gleichgewichtslehre auf die Bildung oceanischer Salzablagerungen, mit besonderer Berücksichtigung des Stassfurter Salzlagers. I. Die Hydrate der $MgCl_2$.—Ztschr. phys. Chem., 1898, Bd. 27, S. 75.
Об использовании учения о равновесии при рассмотрении образования океанических соляных отложений, особенно Стассфуртских месторождений солей. I. Гидраты $MgCl_2$.

99. Zusammen mit *Saunders A. P.* Untersuchungen... VII. Die Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei gleichzeitigen Sättigung am Chlornatrium bei 25°. Qualitativer Teil. I. Thenardit, Glaserit und Sulphohalit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1898, Bd. 1, S. 387.
Исследования... VII. Растворение хлорида магния, сульфата калия, сульфата магния, хлорида калия и их двойных солей с одновременным растворением хлорида натрия при 25° C. Качественная часть 1. Тенардит, глазерит и сульфогалит.

100. Zusammen mit *Estreicher-Rozbiersky T.* Untersuchungen... VIII. Die Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Magniumsulfat und deren Doppelsalzen bei gleichzeitigen Sättigung am Chlornatrium bei 25°. Qualitativer Teil. 2. Magnesiumsulfat penta- und tetrahydrat.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1898, S. 487.
Исследования... VIII. Растворение хлорида магния, сульфата калия, хлорида калия, сульфата магния и их двойных солей с одновременным насыщением их хлоридом натрия при 25° С. Качественная часть 2. Пента- и тетрагидраты сульфата магния.

101. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Untersuchungen... IX. Die Lösungen von Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumchlorid, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei gleichzeitigen Sättigung am Clornatrium bei 25°. Quantitativer Teil. 1. Die Umrandung des Sättigungsfeldes.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1898, S. 590.
Исследования... IX. Растворение хлорида магния, сульфата калия, сульфата магния, хлорида калия и их двойных солей с одновременным насыщением их хлоридом натрия при 25°. Количественная часть 1. Ограничение поля насыщения.

102. Zusammen mit *Williams P.* Untersuchungen... X. Die Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Kaliumchlorid und deren Doppelsalzen bei gleichzeitigen Sättigung am Chlornatrium bei 25°. Qualitativer Teil. 3. Das Auftreten von Kaliastrakanit (Leonit) bei 25°.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1898, Bd. II, S. 808.
Исследования... X. Растворение хлорида магния, сульфата калия, сульфата магния, хлорида калия и их двойных солей с одновременным насыщением их хлоридом натрия при 25°. Качественная часть 3. Появление калиастраханита (леонита).

103. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Untersuchungen... XI. Die Lösungen von Magnesiumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Magnesiumsulfat und deren Doppelsalzen bei gleichzeitigen Sättigung am Chlornatrium bei 25°. Quantitativer Teil. 2. Die Kristallisationsbahnen und der Kristallisationspunkt.—S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1898, Bd. II, S. 814.
Исследования... XI. Растворение хлорида магния, сульфата калия, сульфата магния, хлорида калия и их двойных солей с одновременным насыщением их хлоридом натрия при 25° С. Количественная часть 2. Испарение при кристаллизации и температура кристаллизации.

104. Zusammen mit *Kenrick F. B.* Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats.— Ber., 1898, Jg. 50, S. 1749; sehe auch: De racemische omzettnig van het ammoniumbimalaat.— Maandbl. natuurwet., 1898, Bd. 22, blz. 65.

Рацемическое превращение бималата аммония.

105. Zusammen mit *Dawson H. M.* Die racemische Umwandlung des Ammoniumbimalats.— Ber., 1898, Jg. 31, S. 528; sehe auch: Maandbl. natuurwet., 1898, Bd. 22, blz. 73.
Рацемическое превращение бималата аммония.

106. Zusammen mit *Müller W.* Über die racemische Umwandlung des Rubidiumrazemats.— Ber., 1898, Jg. 31, S. 2206.
О рацемическом превращении рацемата рубидия.

107. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Zweites Heft. Die chemische Statik. Braunschweig: Vieweg und Sohn, 1899.
Лекции по теоретической и физической химии. Вторая тетрадь. Химическая статика. Рус. пер.: *Вант-Гофф Я. Г.* Лекции по теоретической и физической химии/Пер. И. И. Жукова; Под ред. В. А. Кистяковского. СПб., 1903.

108. Bestimmung von elektromotorischer Kraft und Leitfähigkeit als Hilfsmittel bei Darstellung von gesättigten Lösungen (nach Versuchen von Dawson und Chiaraviglio). Vortrag, gehalten am 27 Mai in der D. Elektrochem. Ges. Hauptversamml. zu Göttingen.— Ztschr. Elektrochem., 1899, Bd. 6, S. 57.
Определение электродвижущей силы и проводимости как вспомогательное средство при получении насыщенных растворов (по опытам Даусона и Чиаравиглио). Доклад, сделанный 27 мая на съезде Немецкого электрохимического общества в Гёттингене.

109. Zusammen mit *Dawson H. M.* Untersuchungen... XII. Das Magnesiumfunfviertelhydrat.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1899, S. 340.
Исследования... XII. Гидрат магния с пятью четвертями молекулы воды.

110. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Untersuchungen... XIII. Das Eintrocknen des Meerwassers bei 25°.— S.-Ber Akad. Wiss. Berlin, 1899, S. 372.
Исследования... XIII. Осушка морской воды при 25°.

111. Zusammen mit *Dawson H. M.* Untersuchungen... XIV. Einfluss des Druckes auf die Tachyhydritbildung.— S. Ber Akad. Wiss. Berlin, 1899, S. 557.
Исследования... XIV. Влияние давления на образование тахигидрита.

112. Zusammen mit *Chiaraviglio D.* Untersuchungen... XV. Die Bildung von Glauberit bei 25°.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1899, S. 810.
Исследования... XV. Образование глауберита при 25°.

113. Zusammen mit *Kassatkin N.* Untersuchungen... XVI. Das Magnesiumsulfatfunfviertelhydrat.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1899, S. 951.
Исследования... XVI. Гидрат сульфата магния с пятью четвертями молекулы воды.

114. Zusammen mit *Müller W.* Über die racemische Umwandlung des Kaliumrazemats.— Ber., 1899, Jg. 32, S. 857.
О рацемическом превращении рацемата калия.

115. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Über Anwendungen der Gleichgewichtslehre auf die Bildung oceanischer Salzablagerungen, mit besonderer Berücksichtigung des Stassfurter Salzlagers. II.— Ztschr. phys. Chem., 1899, Bd. 30, H. 1, S. 64.
Об использовании положений учения о химическом равновесии для описания процесса образования океанических соляных отложений, особенно принимая во внимание Стассфуртские соляные месторождения.

116. Nachruf an Robert Wilhelm Bunsen.— Ztschr. Elektrochem., 1899, Bd. 6, S. 205.
Памяти Роберта Вильгельма Бунзена.

117. Über die Theorie der Lösungen. Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge von F. B. Ahrens. Stuttgart: F. Enke, 1900.
О теории растворов. Рус. пер.: *Вант-Гофф Я. Г.* О теории растворов/Пер. Д. Добросердова. Рига, 1903.

118. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Drittes Heft: Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung. Braunchweig: Vieweg und Sohn, 1900.
Лекции по теоретической и физической химии. Тетрадь третья. Отношения между свойствами и составом. Рус. пер.: см. № 95; самостоятельное издание: *Вант-Гофф Я. Г.* Зависимость между физическими и химическими свойствами и составом/Пер. И. И. Жукова; Под ред. В. А. Кистяковского. СПб., 1903.

119. Über die Entwicklung der exakten Wissenschaften im XIX Jahrhundert. Vortrag,

gehalten auf der 72 Naturforscherversammlung zu Aachen. Hamburg; Leipzig: L. Voss. 1900; Sehe auch: Verhandl. Naturf. Versamml., 1900; Rev. sci., 1900, 2 sem., N 21.
Развитие точных естественных наук в XIX веке. Доклад, прочитанный на 72-м съезде Общества естествоиспытателей в Аахене. Рус. пер.: ЖРФХО, 1900, т. 32, вып. 9, отд. II, с. 163—173.
120. Über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen. Vortrag, gehalten im zehnten naturwissenschaftlichen Ferienkurs für Lehren an Hoheren Schulen. Berlin, 1900.— Naturwiss. Wochenschr., 1900, Bd. 16, S. 73.
Об условиях образования океанических отложений солей. Доклад, прочитанный на десятых естественнонаучных летних курсах для учителей высших школ в 1900 г. в Берлине.
121. Cristallisation à température constante. Rapp. présenté au Congr. intern. de Phys. P.: Gauthier—Villars, 1900.
Кристаллизация при постоянной температуре. Сообщение, представленное на Международный конгресс физиков в Париже.
122. Zusammen mit *Armstrong E. F.* Untersuchungen... XVIII. Gips und Anhydrit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1900, S. 559. Исследования... XVIII. Гипс и ангидрит.
123. Zusammen mit *Euler-Chelpin H.* Untersuchungen... XIX. Die Maximaltensionen der Lösungen von den Chloriden und Sulfaten der Magnesiums und Kaliums bei gleichzeitiger Sättigung an Chlornatrium bei 25° und das Auftreten von Kainit bei dieser Temperatur.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, Bd. I, 1900, S. 1018.
Исследования... XIX. Максимальное поверхностное натяжение растворов хлоридов и сульфатов магния и калия при одновременном насыщении раствора хлоридом натрия при 25° и появлением каинита при этой температуре.
124. Zusammen mit *Wilson H. A.* Untersuchungen... XX. Die Bildung von Syngenit bei 25°.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1900, S. 1142.
Исследования.... XX. Образование сингенита при 25°.
125. In memoriam Jan Willem Gunning. Amsterdam: Studentenalmanak voor, 1901.
Памяти Яна Виллема Гуннинга.
126. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Erstes Heft. 2. Aufl. Braunschweig: Vieweg und Sohn, 1901.
Лекции по теоретической и физической химии. Первая тетрадь, 2-е изд. (см. № 95).
127. Über das Auskristallisieren Komplexer Salzlösungen bei Konstanter Temperatur unter besonderer Berücksichtigung der natürlichen Salzvorkommanisse. Vortrag gehalten im Bezirksverein Sachsen-Anhalt am 17 Marz 1901 zu Stassfurt.— Ztschr. angew. Chem., 1901, S. 536.
О кристаллизации сложных растворов солей при постоянных температурах, особое внимание уделено образованию природных месторождений солей. Доклад, сделанный на заседании Союза земли Саксе-Анхальт 17 марта 1901 г. в Стассфурте.
128. Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chemischen Standpunkt. Vortrag, gehalten im Verein deutscher Ingenieure zu Berlin. München; B. R. Oldenbourg, 1901.
Олово, гипс и сталь с физико-химической точки зрения. Доклад, сделанный на заседании Союза инженеров Германии в Берлине.
129. Osmotic pressure and chemical equilibrium. Nobel-Vorlesung, gehalten zu Stockholm am 13. Dez. 1901. Les Prix-Nobel en 1901. Stockholm: Imprimerie Royale, P. A. Nordstedt et fils. 1904.
Осмотическое давление и химическое равновесие. Нобелевская речь, произнесенная в Стокгольме 13 дек. 1901 г.
130. Zusammen mit *Kenrick F. B.* und *Dawson H. M.* Die Bildung von Tachyhydrit.— Ztschr. phys. Chem., 1901, Bd. 39, S. 27.
Образование тахигидрита.
131. La formation de l'anhydrite naturelle et la role du temps dans les transformations chimiques.— Arch. Néerl. Sci. exact. et natur. Ser. 2, 1901, t. 6, p. 471; Livre jubilaire offert à J. Bosscha.
Образование природного ангидрита и роль времени в химических превращениях.
132. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Untersuchungen... XXI. Die Bildung von Kainit bei 25°.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1901, S. 570.

Исследования... XXI. Образование каинита при 25°C.

133. Zusammen mit *Hinrichsen W.* und *Weigert F.* Untersuchungen... XXII. Gips und Anhydrit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1901, S. 570.
Исследования... XXII. Гипс и ангидрит.

134. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* und *Smith. N.* Untersuchungen... XXIII. Das Auftreten von Kieserit bei 25°.— S.- Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1901, S. 1034.
Исследования... XXIII. Выделение кизерита при 25°C.

135. Zusammen mit *Weigert F.* Untersuchungen... XXIV. Gips und Anhydrit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1901, S. 1140.
Исследования.... XXIV. Гипс и ангидрит.

136. Acht Vorträge über physikalische Chemie, gehalten auf Einladung der Universität Chikago, 20 bis 24 Juni 1901. Braunschweig: Vieweg und Sohn, 1902.
Восемь лекций по физической химии, прочитанных по приглашению Чикагского университета с 20 по 24 июня 1901 г., Рус. пер.: *Вант-Гофф Я. Г.* Восемь лекций по физической химии/Пер. Е. Брауде; Под ред. и с предисл. П. И. Вальдена. Рига, 1903.

137. Ueber Gips. Vortrag, gehalten auf der 9 Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft, Würzburg, 10 Mai.— Ztschr. Elektrochem., 1902, Bd. 8, S. 575.
О гипсе. Доклад, прочитанный на девятом годичном собрании Немецкого электрохимического общества в Вюрцбурге 10 мая 1902 г.

138. Die Phasenlehre. Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 29 Nov. 1902.— Ber. 1902, Jg. 35, S. 4252; sehe auch: Chem. Ztg, 1902, Bd. 26, S. 1171.
Учение о фазах. Доклад, прочитанный на заседании Немецкого химического общества в Берлине 29 ноября 1901 г. Рус. пер.: *Вант-Гофф Я. Г.* Правило фаз/Пер. П. П. Веймарна; Под ред. И. Ф. Шредера. СПб., 1904.

139. Zusammen mit *Meyerhoffer W.*, und *Cottrell F. G.* Untersuchungen... XXV. Die Bildung von Langbeinit und deren untere Temperaturgrenze in den Salzlagern bei 37°.— Ber., 1902, Jg. 35, S. 276.
Исследование... XXV. Образование лангбейнита и других аналогичных солей внутри температурных границ в месторождениях солей при 37° С.

140. Zusammen mit *O'Farelly A.* Untersuchungen... XXVI. Die Bildung von Loeweit und deren untere Temperaturgrenze bei 43°.— Ber., 1902, Jg. 35, S. 370.
Исследования... XXVI. Образование лёвеита и его аналогов внутри температурных границ при 43° С.

141. Zusammen mit *Bruni G.* Untersuchungen... XXVII. Die Künstliche Darstellung von Pinnoit.— Ber., 1902, Jg. 35, S. 805.
Исследования... XXVII. Искусственное получение пинноита.

142. Untersuchungen... XXVIII. Die Künstliche Darstellung von Kaliborit.— Ber., 1902, S. 1008.
Исследования... XXVIII. Получение искусственным путем калиборита.

143. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Untersuchungen... XXIX. Die Temperatur der Hartsalzbildung.— Ber., 1902, S. 1106.
Исследования... XXIX. Температура образования твердых солей.

144. Raoult-Memorial lecture, delivered on March 26th 1902 in the Chem. Society, London.— Trans. Chem. Soc., 1902, vol. 81, N 11, p. 969.
Лекция, посвященная памяти Рауля, прочитанная 26 марта 1902 г. в Лондонском химическом обществе.

145. Die Nobel-Stiftung.— Dt. Rev., 1902, Bd. 27, S. 80.
Завещанное Нобелем.

146. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie.— Zweites Heft. Die Chemische Statik. 2. Aufl. Braunschweig: Vieweg und Sohn, 1903.
Лекции по теоретической и физической химии. Вторая тетрадь: Химическая статика, 2-е изд.

147. Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Drittes Heft. Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung. 2. Aufl. Braunschweig: Vieweg und Sohn, 1903.

Лекции по теоретической и физической химии. Третья тетрадь: Отношения между свойствами и составом. 2-е изд.

148. Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge von August Horstmann (mit Lebenskizze und Anmerkungen von Vant-Hoff). N 137 Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Leipzig: W. Engelmann, 1903.
Сообщения Августа Горстмана о термодинамике химических процессов (с кратким очерком жизни Горстмана и примечаниями, составленными Вант-Гоффом).

149. Zur Bildung der natürlichen Salzlagerungen. Vortrag, gehalten auf dem 5 Intern. Kongr., 1903, f. angew. Chemie zu Berlin.— In: Bericht Kongresses. B., 1904.
К образованию природных месторождений солей. Доклад, прочитанный на пятом Международном конгрессе по прикладной химии в 1903 г. в Берлине.

150. Zusammen mit *Armstrong E. F.*, *Hinrichsen W.*, *Weigert F.* und *Just G.* Gips und Anhydrit.— Ztschr. phys. Chem., 1903, Bd. 45, S. 257.
Гипс и ангидрит.

151. De moleculaire verhooging der kritische temperatuur.— Chem. Weekblad, 1903, Bd. 1, blz. 93.
Молекулярное повышение критической температуры.

152. Zusammen mit *Just G.* Der hydraulische oder sogenannte Estrichgips.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1903, S. 249.
Гидравлический или так называемый эстрихгипс.

153. Zusammen mit *Barschall H.* Untersuchungen... XXX. Die isomorphen Mischungen: Glaserit, Arkanit und Natronkalisimonit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1903, Bd. 359, N 30.
Исследования... XXX. Изоморфные смеси: глазерит, арканит и натриевокалиевый астраханит.

154. Zusammen mit *Just G.* Untersuchungen... XXXI. Die untere Temperaturgrenze der Bildung von Vanthoffit bei 46°.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1903, S. 499.
Исследования... XXXI. Нижняя граница температуры образования вантгоффита при 46° С.

155. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Untersuchungen... XXXII. Die obere Existenzgrenze von Schönit, Magnesiumsulfathepta- und hexahydrat, Astrakanit, Leonit und Kainit bei Anwesenheit von Steinsalz.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1903, S. 678.
Исследования... XXXII. Верхняя граница существования шёнита, гепта- и гексагидрата сульфата магния, астраханита, леонита и каинита в присутствии каменной соли.

156. Zusammen mit *Farup F.* Untersuchungen... XXXIII. Das Auftreten der Kalksalze, Anhydrit, Glauberit, Syngenit und Polyhalit bei 25°.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1903, S. 1000.
Исследования... XXXIII. Существование солей кальция, ангидрита, глауберита, сингенита и полигалита при 25° С.

157. Justus Liebig. Feuilleton in der Zeitung «Die Zeit», Wien, 1903, 12 Mai.
Юстус Либих. Литературное приложение к газете «Время» (Вена), 12 мая 1903 г.

158. Geschaftsbericht des Vorstandes der Gesellschaft deutscher Naturf. und Aerste über das Jahr 1903, S. 5.
Отчет правления Немецкого общеста естествоиспытателей и врачей за 1903 г.

159. Zusammen mit *Grassi U.* und *Denison R. B.* Untersuchungen... XXXIV. Die Maximaltension der konstanten Lösungen bei 83°.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1904, S. 518.
Исследования... XXXIV. Максимальное поверхностное натяжение постоянных растворов при 83° С.

160. Zusammen mit *Sachs H.* und *Biach O.* Untersuchungen... XXXV.
Die Zusammensetzung der konstanten Lösungen bei 83°.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1904, S. 576.
Исследования... XXXV. Состав постоянных растворов при 83° С.

161. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Untersuchungen... XXXVI. Die Mineralkombinationen (Paragenesen) von 25° bis 83°.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1904, S. 659.
Исследования... XXXVI. Природные соединения (парагенез) от 25° до 83° С.

162. Untersuchungen... XXXVII. Kaliumpentacalciumsulfat und eine dem Kaliborit verwandte Doppelverbindung.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1904, S. 935.

Исследования... XXXVII. Калийпентакальцийсульфат и двойные соли его с калиборитом.
163. Zusammen mit *Voermann S. L.* Untersuchungen... XXXVIII. Die Identität von Mamanit und Polyhalit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1904, S. 984.
Исследования... XXXVIII. Идентичность маманита и полигалита.
164. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Untersuchungen... XXXIX. Bildungstemperaturen unterhalb. 25°.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1904, S. 1418.
Исследования... XXXIX. Температуры образования ⟨солей⟩ ниже 25° C.
165. Einfluss der Aenderung der spezifischen Wärme auf die Umwandlungsarbeit. Boltzmann—Festschrift. Leipzig: 1904, S. 233.
Влияние изменения удельной теплоемкости на работу превращения.
166. Zur Bildung der oceanischen Salzablagerungen. Erstes Heft. Braunschweig: Vieweg und Sohn, 1905.
К образованию океанических соляных отложений. Первая тетрадь.
167. The Relation of physical Chemistry to Physics and Chemistry. The report on the 22d of Sept. of 1904 in the phys.-chem. section of the Intern. Congr. of Arts and Sci. in St.-Louis.— J. Phys. Chem., 1905, vol. 9, p. 81—93.
Отношения физической химии к физике и химии. Доклад, прочитанный 22 сентября 1904 г. в физико-химической секции Международного конгресса искусств и наук в Сент-Луисе. Рус. пер.: *Вант-Гофф Я. Г.* Отношение физической химии к физике и химии.— ЖРФХО, 1906, т. 38, вып. 1, отд. II, с. 3—9.
168. Geologisches Thermometer. Vortrag, gehalten am 2 Juni in der Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie zu Karlsruhe.— Ztschr. Elektrochem., 1905, Bd. 11, S. 709.
Геологический термометр. Доклад, сделанный 2 июня на съезде Немецкого общества прикладной физической химии имени Бунзена в Карлсруэ.
169. Zusammen mit *Lichtenstein L.* Untersuchungen.... XL. Existenzgrenze von Tachyhydrit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1905, S. 232.
Исследования... XL. Границы существования тахигидрита.
170. Zusammen mit *Voermann G. L.* und *Blasdale W. C.* Untersuchungen... XLI. Die Bildungstemperatur des Kaliumpentacalciumsulfats.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1905, S. 305.
Исследования...XLI. Температура образования сульфата двойной соли калия и кальция.
171. Untersuchungen... XLII. Die Bildung von Glauberit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1905, S. 478.
Исследования... XLII. Образование глауберита.
172. Zusammen mit *Blasdale W. C.* Untersuchungen... XLIII. Der Calciumgehalt der Konstanten Lösungen bei 25°.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1905, S. 712.
Исследования...XLIII. Содержание кальция в постоянных растворах при 25° C.
173. Zusammen mit *d'Ans J.* Untersuchungen... XLIV. Existenzgrenze von Tachyhydrit bei 83°.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1905, S. 895.
Исследования... XLIV. Границы существования тахигидрита при 83° C.
174. Zusammen mit *Blasdale W. C.* Untersuchungen... XLV. Das Auftreten von Tinkal und oktaedrischem Borax.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1905, S. 1086.
Исследования... XLV. Выделение тинкала и октаэдрической буры.
175. Zur Bildung der oceanischen Salzablagerungen. Die Calciumworkommnisse bei 25°.— Ztschr. anorg. Chem., 1905, Bd. 47, S. 244.
Образование океанических месторождений солей. Месторождения солей кальция при 25° C.
176. Die Thermochemie. Vortrag, gehalten am 10 Februar im Österreichischen Ingenieur und Architektenverein in Wien. Vorträge über moderne Chemie für Ingenieure. B.: W. Ernst und Sohn, 1908, S. 123; sehe auch; Österr. Chem. Ztg. Ser. 2, 1906, Bd. 9, S. 53.
Термохимия. Доклад, прочитанный 10 февраля на заседании Австрийского союза инженеров и архитекторов в Вене.
177. Anregung und Vorschläge zur wissenschaftlichen Erforschung der norddeutschen Kalisalzlager. Vortrag, gehalten im Zweiten deutschen Kalitag am 13 Mai 1906 zu Stassfurt.— Ztschr. angew. Chem., 1906, Bd. 16, S. 1159.

Предложения к научному исследованию северогерманских месторождений калийных солей. Доклад, прочитанный на заседании Второго Германского съезда по проблемам калия 13 мая 1906 г. в Стассфурте.

178. Teylor's Museum en de Beteekenis von geschiedkundige verzamelingen voor Natuurwetenschap en industrie. Vortrag, gehalten zu München am 2 Octbr. 1905.— Gids, 1906, t. 11, p. 338.
О музее Тейлора и важности исторических собраний для естествознания и промышленности. Доклад, прочитанный в Мюнхене 2 октября 1905 г.

179. Zusammen mit *Farup F.* und *d'Ans J.* Untersuchungen... XLVI. Anhydrit, Syngenit, Glauberit und Pentasalz bei 83° und das Entstehen von Chlorcalcium und Tachyhydrit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1906, Bd. 1, S. 218.
Исследования... XLVI. Ангидрит, сингенит, глауберит и пентасоль при 83° С и возникновение хлористого кальция и тахигидрита.

180. Zusammen mit *d'Ans J.* Untersuchungen... XLVII. Polyhalit und Krugit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1906, Bd. 1, S. 412.
Исследования... XLVII. Полигалит и кругит.

181. Untersuchungen... XLVIII. Existenzgebiet und Spaltung von Boronatrocalcit, Tricalciumpentaborat und die Künstliche Darstellung von Pandermit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1906, S. 566.
Исследования... XLVIII. Область существования и разложения боронатрокальцита, трикальцияпентабората и искусственное получение пандермита.

182. Untersuchungen... XLIX. Künstliche Darstellung von Colemanit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1906, S. 689.
Исследования... XLIX. Искусственное получение колеманита.

183. Zusammen mit *Behn U.* Die gegenseitige Verwandlung der Calcium monoborate.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1906, S. 653.
Взаимное превращение монобората кальция.

184. Zusammen mit *Meyerhoffer W.* Kristallisierte Calciumborate. Festschrift für Adolf Lieben. Leipzig, 1906, S. 232; sehe auch: Liebigs Ann., 1907, Bd. 351, S. 100.
Кристаллизованный борат кальция.

185. Zusammen mit *Barschall H.* Das gegenseitige Verhalten von Kalium und Natriumsulfat.— Ztschr. phys. Chem., 1906, Bd. 56, S. 212.
Взаимные отношения сульфатов калия и натрия.

186. Wilhelm Meyerhoffer (8.IX 1864—21.IV.1906).— Ber., 1906, Jg. 39, S. 4471.
Памяти Вильгельма Мейергоффера (8.IX 1864—21.IV 1906).

187. Wilhelm Meyerhoffer.— Chem. Ztg, 1906, Bd. 30, S. 431.
Памяти Вильгельма Мейергоффера.

188. Begleitwort zu W. Meyerhoffers Schrift: Gleichgewichte der Stereomeren. Leipzig; Berlin: B. G. Teubner, 1906.
Введение и примечания к работе В. Мейергоффера «Равновесие стереоизомеров».

189. Untersuchungen... L. Franklandit und eine neue, dem Boronatrocalcit verwandte Verbindung.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1907, S. 301.
Исследования ... I. Нечистый улексит и новое соединение, аналогичное боронатрокальциту.

190. Untersuchungen... LI. Borocalcit und die künstliche Darstellung von Ascharit.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1907, S. 652.
Исследования... LI. Борокальцит и искусственное получение ашарита.

191. Nachruf an H. W. Bakhuis Roozeboom.— Chem. Ztg. 1907, Bd. 51, S. 199.
Памяти В. Бакхиуса Розебома.

192. Die christlich soziale Politik.— Neue Freie Presse, Wien. 1907, 29 Dez.
Христианская социальная политика.

193. Die Lagerung der Atome in Raume. 3. Aufl... Brauschweig: Vieweg und Sohn, 1908.
Расположение атомов в пространстве. 3-е изд. Рус. пер.: *Вант-Гофф Я. Г.* Расположение атомов в пространстве/Авторизованный пер. с 3-го перераб. нем. издания Б. Беркенгейма; Под ред. Н. Д. Зелинского. М., 1911.

194. Untersuchungen... LII. Der Verband für die wissenschaftliche Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1908, S. 436.

Исследования... LII. Союз для научного обоснования разработки немецких калийных месторождений.

195. Sanatoriums-Betrachtung. Biochemische Zeitschrift. Festband. H. I. Hamburger gewidmet. Berlin: Lulius Spring., 1908, S. 260.
Сообщение из санатория.

196. Lodewijk Theodorus Reicher (13.VII 1883—13.VII 1908).— Chem. Weekblad, 1908, Bd. 5, blz. 517.
Лодовик Теодор Райхер (13.VII 1883—13.VII 1908).

197. Stereochemistry.— Encycl. Brit., 1908.
Стереохимия.

198. Zur Bildung oceanischer Salzablagerungen. Zweites Heft. Braunschweig: Vieweg und Sohn, 1909.
К образованию океанических соляных отложений. Вторая тетрадь.

199. Über synthetische Fermentwirkung.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1909, S. 1065.
О синтетическом действии ферментов.

200. Ein Apparat für Gipsprüfung.— Ztschr. phys. Chem., 1909, Bd. 70, S. 146. Jubelband. Svante Arrhenius gewidmet.
Аппарат для испытания гипса.

201. Charles Marius van Deventer (13.XII 1884—13.XII 1909).— Chem. Weekblad, 1909, Bd. 6, S. 1005.
Шарль Мариус ван Девентер (13.XII.1884—13.XII 1909).

202. Der Verband fur die wissenschaftl. Erforschung der deutschen Kalisalzlagerstätten. Zweiter Bericht.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1910, S. 772.
Союз для научного обоснования разработки германских калийных месторождений. Второе сообщение.

203. Über syntetische Fermentwirkung, II.— S.-Ber. Akad. Wiss. Berlin, 1910, S. 963.
О синтетическом действии ферментов. II.

204. Gedächtnisrede auf Hans Heinricht Landolt, gehalten am 30 Juni 1910 in der Akad. der Wissensch. zu Berlin.— Abh. Kgl. preuss. Akad. Wiss. Berlin, 1910.
Речь памяти Ганса Генриха Ландольта, произнесенная 30 июня 1910 г. в Академии наук в Берлине.

205. De Voorspelling van een rektoraatsrede verzwezenlijkt. Gedenkboek voor J. M. van Bemmelen, S. 380. den Helder 1910.
Тезисы речи, прочитанной на посту ректора.

206. Onderzoek en Onderwijs. «De Ingenieur». Feestnummer ter herdenking van het 25 jaring bestaan 26 Jaargang. 1911, blz. 24.
Исследование и обучение.

207. Die chemischen Grundlehren nach Menge, Mass und Zeit/Mit einem Vorwort von Ernst Cohen. Braunschweig: Vieweg und Sohn, 1912.
Основы химии, базирующиеся на понятиях количества, массы и времени. С предисловием Эрнста Когена.

## ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА О ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ Я. Г. ВАНТ-ГОФФА


1. *Ostwald W.* Van't Hoff J. H.— Ztschr. phys. chem., 1899, Bd. 31, S. 5—18.
2. *Abegg R.* Das Van't Hoff Jubiläum in Rotterdam.— Ztschr. Elektrochem., 1909, Bd. 6, S. 381.
3. *Cohen E.* Jacobus Henricus Van't Hoff: Sein Leben und Wirken. Leipzig, 1912.
4. *Добросердов Д.* Вант-Гофф, его жизнь и труды.— Учен. зап. Казан. ун-та, 1912.
5. Сб.: Новые идеи в химии. Стереохимия. Химическая механика. Растворы. 2-е изд. Посвящ. памяти Я. Г. Вант-Гоффа. СПб., 1914. Содерж.: *Яковлев В.* Я. Г. Вант-Гофф (с. 1—8); *Чугаев Л. А.* Вант-Гофф и судьбы стереохимии (с. 9—32); *Левинсон-Лессинг Ф. Ю.* О значении работ Вант-Гоффа по минералогии и геологии (с. 33—44); *Кистяковский В. А.* Осмотическое давление по работам Вант-Гоффа (с. 45—61); *Байков А. А.* Принцип подвижного равновесия (с. 62—72); *Аррениус С.* Свободная энергия (с. 73—102); *Чугаев Л. А.* Структурно- и стереохимические представления в области неорганической химии (с. 103—154).
6. *Блох М. А.* Жизнь и творчество Вант-Гоффа. Пг.: НХТИ, 1923. 186 с.
7. *Каблуков И. А.* Исследования Вант-Гоффа и его сотрудников над условиями образования Стассфуртских соляных залежей.— Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 1927, т. 3, вып. 2, с. 700—841.
8. *Cohen E.* J. H. Van't Hoff.— In: Bugge G. Das Buch der grossen Chemiker. B., 1930, Bd. II, S. 391.
9. *Faulk C. W.* J. H. Van't Hoff.— J. Chem. Educ., 1934, vol. 11, p. 355.
10. *Блох М. А.* Жизнь и творчество Вант-Гоффа.— Природа, 1936, № 11, с. 113—128.
11. *Вант-Гофф Я. Г.* Очерки по химической динамике/Пер. с фр. под ред. и со вступ. ст. Н. Н. Семенова и биогр. очерком М. А. Блоха. Л.: ОНТИ НКТП, 1936.
12. Памяти Вант-Гоффа.— Успехи химии, 1937, т. 6, вып. 1. Содерж.: *Курнаков Н. С.* Вант-Гофф и геометрическое изображение химических превращений (с. 121—123); *Зелинский Н. Д.* Вант-Гофф и начало стереохимии (с. 123—125); *Каблуков И. А.* Теория растворов Вант-Гоффа и его работа по изучению равновесия солевых растворов (с. 125—129); *Черняев И. И.* Развитие стереохимических идей Вант-Гоффа в неорганической химии (с. 129—132); *Раковский А. В.* Вант-Гофф и физическая химия (с. 132—136).
13. *Ans D.* Jacobus Henricus Van't Hoff: Zum 100 Geburtstag.— Angew. Chem., 1953, Bd. 65, S. 149—155.
14. *Streidens H. A. M.* Van't Hoff Jacobus Henricus.— In: Dictionary of scientific biography. N. Y.: Ch. Stribner, 1976, vol. 13, p. 575—581.
15. *Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И.* Вант-Гофф. М.: Наука, 1977. 271 с.
16. Якоб Генрих Вант-Гофф.— В кн.: Биографии великих химиков. М.: Мир, 1981, с. 254—262.

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 7

## РАЗДЕЛ I

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**1. Очерки по химической динамике** . . . . . . . . . . . . . 10

Введение . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 10

I. Ход химического превращения . . . . . . . . . . . . . . . . . 17

Часть первая. Нормальное химическое превращение . . . . . . . 17

Часть вторая. Возмущающие действия . . . . . . . . . . . . . 28

Часть третья. Приложения . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 57

II. Влияние температуры на химическое превращение . . . . . . . 72

Часть первая. Экспериментальные данные . . . . . . . . . . . 72

Часть вторая. Соотношение между температурой и константой скорости $k$ . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 75

Часть третья. Температура воспламенения . . . . . . . . . . . 77

III. Химическое равновесие . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 80

Часть первая. Три формы химического равновесия . . . . . . . 80

Часть вторая. Три формы физического равновесия . . . . . . . 95

Часть третья. Графическое изображение влияния температуры на равновесие. Определение точки перехода двух кристаллических модификаций серы . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 100

Часть четвертая. Смещение материального равновесия с температурой. Принцип подвижного равновесия . . . . . . . . . . . . 103

IV. Сродство . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 113

Часть первая. Принцип сравнения химического сродства . . . . 113

Часть вторая. Мера величины сродства. Сродство, удерживающее воду в гидратах солей . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 114

Часть третья. Мера работы, которую может произвести сродство. Случай одного солевого гидрата. Передвижение воды между двумя различными гидратами солей. Точка перехода. Общий результат 118

Часть четвертая. Применения. Работа сродства при абсолютном нуле. Графическое изображение этой работы. Смещение точек перехода. Вычисление точки перехода модификаций серы . . . . . . . 124

Часть пятая. Электрическая работа химических превращений . . 128

Краткое изложение понятий, величин, определений, единиц и соотношений . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 133

**2. Химическое равновесие в системах газов и разбавленных растворов** . 135

Введение . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 135

I. Приложение к растворам законов термодинамики при привлечении понятия о полупроницаемых перегородках . . . . . . . . . 137

II. Закон Бойля для разбавленных растворов. Работа обратимого изотермического процесса . . . . . . . . . . . . . . . . . . 141

III. Закон Гей-Люссака для разбавленных растворов . . . . . . . . 143

IV. Обобщенное выражение законов Бойля и Гей-Люссака для разбавленных растворов. Упрощения при введении молекулярных количеств. Давление системы при единице концентрации . . . 146

V. Закон равновесия при постоянной температуре для разбавленного состояния . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 147

VI. Закон равновесия для разбавленного состояния при переменной температуре . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 152

VII. Определение величины $i$ для водных растворов . . . . . . . . . 154

VIII. Приложения. Равновесие в водных растворах . . . . . . . . 161

IX. Соотношение между константой равновесия $K$ и работой $E$, которую может произвести химическое сродство . . . . . . . . . . . . . 172

3. **Электрические условия химического равновесия** . . . . . . . . . 176

4. **Общие свойства веществ в разбавленном состоянии** . . . . . . 183

5. **О наступлении критических явлений при химическом разложении** . 190

6. **Точка перехода при химическом разложении** (Ш. М. ван Девентер, Я. Г. Вант-Гофф) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 192

7. **О случае химического разложения, обусловленного давлением** (В. Спринг, Я. Г. Вант-Гофф) . . . . . . . . . . . . . . . . . . 210

8. **Роль осмотического давления в аналогии между растворами и газами** 212

9. **О теории диссоциации электролитов** (Л. Т. Райхер, Я. Г. Вант-Гофф) 237

10. **Зависимость между осмотическим давлением, понижением точки замерзания и электропроводностью** (Л. Т. Райхер, Я. Г. Вант-Гофф) 242

11. **Точка перехода при двойном разложении** (Л. Т. Райхер, Я. Г. Вант-Гофф) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 246

12. **О зависимости между сродством в абсолютном измерении и величинами сродства по Оствальду** . . . . . . . . . . . . . . . . 251

13. **О сущности осмотического давления. Ответ г. Лотару Мейеру** . . 253

14. **О твердых растворах и определении молекулярного веса твердых тел** 256

15. **О количестве и природе так называемого озона, который образуется при медленном окислении фосфора** . . . . . . . . . . . . . . 272

16. **К теории элемента превращения без метастабильной фазы** (Э. Коген, Г. Бредиг, Я. Г. Вант-Гофф) . . . . . . . . . . . . . . 277

17. **Понижение точки плавления хлорида магния добавлением посторонних веществ** (Х. Даусон, Я. Г. Вант-Гофф) . . . . . . . . . . . 282

18. **О законе разбавления для солей** . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 292

19. **Гипс и ангидрит** (Э. Армстронг, В. Хенриксен, Ф. Вейгерт, Г. Юст, Я. Г. Вант-Гофф) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 297

## РАЗДЕЛ II

## СТЕРЕОХИМИЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1. **О новом синтезе пропионовой кислоты** . . . . . . . . . . . . . . . . 344

2. **Некоторые факты, проливающие свет на историю открытия циан-уксусной кислоты** . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 345

3. **О структурных формулах в пространстве** . . . . . . . . . . . . 346

4. **Идентичность стирола и циннамола, нового вещества из стиракса** . 354

5. **К познанию стиракса** . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 356

6. **О связи между оптической активностью и строением** . . . . . . . 358

7. **К познанию яблочных кислот (первое сообщение)** . . . . . . . . 360

8. **К познанию яблочных кислот (второе сообщение)** . . . . . . . . 363

9. **Положительные основания стереохимии** . . . . . . . . . . . . . . 365

## РАЗДЕЛ III

## ВЫСТУПЛЕНИЯ, ОБОБЩАЮЩИЕ И ПОЛЕМИЧЕСКИЕ СТАТЬИ, НЕКРОЛОГИ

1. **К теории растворов. Ответ Лотару Мейеру** . . . . . . . . . . . . 384

2. **Как возникла теория растворов** . . . . . . . . . . . . . . . . . 393

3. **Осмотическое давление и химическое равновесие. Нобелевская речь** 407

4. **О возрастающем значении неорганической химии** . . . . . . . . . . 413

5. **Развитие точных естественных наук в XIX в.** . . . . . . . . . . . 422

6. **Памяти Роберта Вильгельма фон Бунзена. 31 марта 1811 г.— 16 августа 1899 г.** . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 433

7. **Лекция, посвященная памяти Рауля** . . . . . . . . . . . . . . . . 434

## ПРИЛОЖЕНИЯ

**Комментарии** (В. А. Крицман, Н. А. Фигуровский) . . . . . . . . . . 448

**Аннотированный указатель имен ученых, встречающихся в трудах Я. Г. Вант-Гоффа** (В. А. Крицман, Н. А. Фигуровский) . . . . . . 482

**Н. А. Фигуровский. Якоб Гендрик Вант-Гофф (1852—1911). Очерк жизни и деятельности** . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 498

**Библиографический указатель трудов Я. Г. Вант-Гоффа** (В. А. Крицман) 524

**Основная литература о жизни и деятельности Я. Г. Вант-Гоффа** (В. А. Крицман) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 538

**Якоб Гендрик Вант-Гофф**
**ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ ПО ХИМИИ**

*Утверждено к печати*
*Редакционной коллегией серии «Классики науки»*
*Академии наук СССР*

Редактор издательства Ю. А. Юдина
Художественный редактор С. А. Литвак
Технический редактор А. М. Сатарова
Корректоры Н. Б. Габасова, Р. З. Землянская

ИБ № 27370

Сдано в набор 19.12.83
Подписано к печати 29.05.84
Формат 70×90¹/₁₆
Бумага типографская № 1
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая
Усл. печ. л. 39,78. Уч.-изд. л. 41. Усл. кр. отт. 41
Тираж 2100 экз. Тип. зак. 3624
Цена 4 р. 50 к.

Издательство «Наука»
117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



# В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКА»

## готовятся к изданию в 1985 г. следующие книги:

**Фридрих Мишер. Труды по биохимии.**— 20 л.

Швейцарский ученый Ф. Мишер (1844—1895) — один из основоположников экспериментальной физиологии, гисто- и цитохимии. В собрание его трудов вошли исследования по нуклеиновым кислотам и ряд работ по физиологии дыхания, а также фрагменты его научной переписки. Книга снабжена комментариями и очерком жизни и трудов ученого.

Для химиков, биохимиков, цитологов, физиологов и историков науки.

---

**Георг Кантор. Теория множеств.**— 35 л.

Труды Г. Кантора по теории множеств оказали очень большое влияние на развитие математики и на математическое мышление в целом. В книге представлены теоретико-множественные работы Г. Кантора и его статьи по философским вопросам теории множеств, а также переписка Г. Кантора и Р. Дедекинда.

Для математиков, философов и историков науки.

---

**Джон фон Нейман. Избранные труды по функциональному анализу.**— 50 л.

Джон фон Нейман — один из немногих ученых, чьи труды оказали огромное влияние на целый ряд фундаментальных областей естествознания — от квантовой механики до вычислительной техники, от самых абстрактных областей функционального анализа до конкретных приложений математики к проблемам экономики. До настоящего времени большинство фундаментальных работ фон Неймана по функциональному анализу было недоступно для советского читателя. Книга в значительной степени восполняет этот пробел. В ней содержатся труды фон Неймана, заложившие основы современного подхода к проблемам квантовой физики, эргодической теории и функционального анализа. Написанные с большим мастерством, эти работы актуальны.

Для математиков, механиков, физиков, экономистов.

Книги можно предварительно заказать в магазинах Центральной конторы «Академкнига», в местных магазинах книготоргов или потребительской кооперации без ограничений.

ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КНИГ ПОЧТОЙ ЗАКАЗЫ ПРОСИМ НАПРАВЛЯТЬ ПО АДРЕСУ:

117192 **Москва**, Мичуринский проспект, 12, магазин «Книга — почтой» Центральной конторы «Академкнига»;

197345 **Ленинград**, Петрозаводская ул., 7, магазин «Книга — почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига»

ИЛИ В БЛИЖАЙШИЙ МАГАЗИН «АКАДЕМКНИГА»:

480091 **Алма-Ата**, ул. Фурманова, 91/97 («Книга — почтой»);
370005 **Баку**, ул. Джапаридзе, 13 («Книга — почтой»);
320093 **Днепропетровск**, проспект Гагарина, 24 («Книга — почтой»);
734001 **Душанбе**, проспект Ленина, 95 («Книга — почтой»);
375002 **Ереван**, ул. Туманяна, 31;
664033 **Иркутск**, ул. Лермонтова, 289;
252030 **Киев**, ул. Ленина, 42;
252030 **Киев**, ул. Пирогова, 2;
252142 **Киев**, проспект Вернадского, 79;
252030 **Киев**, ул. Пирогова, 4 («Книга — почтой»);
277012 **Кишинев**, проспект Ленина, 148 («Книга — почтой»);
343900 **Краматорск**, Донецкой обл., ул. Марата, 1;
660049 **Красноярск**, проспект Мира, 84;
443002 **Куйбышев**, проспект Ленина, 2 («Книга — почтой»);
191104 **Ленинград**, Литейный проспект, 57;
199164 **Ленинград**, Таможенный пер., 2;
196034 **Ленинград**, В/О, 9 линия, 16;
220012 **Минск**, Ленинский проспект, 72 («Книга — почтой»);
103009 **Москва**, ул. Горького, 19а;
117312 **Москва**, ул. Вавилова, 55/7;
630076 **Новосибирск**, Красный проспект, 51;
630090 **Новосибирск**, Академгородок, Морской проспект, 22 («Книга — почтой»);
142292 **Пущино**, Московская обл., МР «В», 1;
620151 **Свердловск**, ул. Мамина-Сибиряка, 137 («Книга — почтой»);
700029 **Ташкент**, ул. Ленина, 73;
700100 **Ташкент**, ул. Шота Руставели, 43;
700187 **Ташкент**, ул. Дружбы Народов, 6 («Книга — почтой»);
634050 **Томск**, наб. реки Ушайки, 18;
450059 **Уфа**, ул. Р. Зорге, 10 («Книга — почтой»);
450025 **Уфа**, ул. Коммунистическая, 49;
720001 **Фрунзе**, бульвар Дзержинского, 42 («Книга — почтой»);
310078 **Харьков**, ул Чернышевского, 87 («Книга — почтой»).



ЯКОБ ГЕНДРИК
ВАНТ-ГОФФ
(1852—1911)

ВАНТ-ГОФФ

ИЗБРАННЫЕ
ТРУДЫ



4 р. 50 к.